



Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement

Joelle Eyssautier, Loïc Barré, Pierre Levitz, Didier Espinat

► To cite this version:

Joelle Eyssautier, Loïc Barré, Pierre Levitz, Didier Espinat. Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement. Matière Molle [cond-mat.soft]. Ecole Polytechnique X, 2012. Français. NNT: . pastel-00666975

HAL Id: pastel-00666975

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00666975>

Submitted on 6 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

préparée et présentée à
IFP ENERGIES NOUVELLES

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE

par

Joëlle EYSSAUTIER

Sujet de la thèse :

Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement

Soutenue le 20 janvier 2012
devant la commission d'examen composée de :

Dr. José TEIXEIRA	CNRS, LLB, Saclay	<i>Président du jury</i>
Pr. Jean Luc DARIDON	UPPA, LFCR, Pau	<i>Rapporteur</i>
Dr. Olivier DIAT	CEA, ICSM, Marcoule	<i>Rapporteur</i>
Dr. François OZANAM	CNRS, PMC, Ecole Polytechnique	<i>Examineur</i>
Dr. Thierry PALERMO	Total, CSTJF, Pau	<i>Examineur</i>
Pr. John SHAW	University of Alberta, Canada	<i>Examineur</i>
Dr. Pierre LEVITZ	CNRS, PMC, Ecole Polytechnique	<i>Directeur de thèse</i>
M. Loïc BARRÉ	IFP Energies nouvelles	<i>Promoteur de thèse</i>

Remerciements

Je souhaite remercier en tout premier lieu les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de porter un jugement sur ce travail et d'en évaluer les résultats. Merci à José Teixeira, président du jury et professeur émérite au CEA de Saclay, à Olivier Diat, ingénieur-chercheur à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule au CEA, et Jean Luc Daridon, professeur au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir pris le temps de rapporter ce mémoire. Merci aux examinateurs, John Shaw, professeur au Department of Chemical and Materials Engineering à l'Université d'Alberta, Thierry Palermo, ingénieur-chercheur au CSTJF de Total à Pau, et François Ozanam, directeur de recherche et directeur du laboratoire Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique.

Les travaux ont été conduits à IFP Energies nouvelles (Rueil Malmaison), au sein de la direction Chimie Physico-Chimie Appliquée. Je tiens à remercier son directeur Jacques Jarrin, ainsi que le chef du département Fluides Complexes, Benjamin Herzhaft, pour leur accueil au sein de leurs équipes.

La direction Physique et Analyses (Solaize) a également été impliquée dans ce projet. Je remercie son directeur Thierry Bécue, ainsi que Nathalie Schildknecht, en tant que chef de projet, pour le soutien et l'intérêt qu'elle a porté à ces travaux.

L'aboutissement et la réussite de ce travail de thèse sont étroitement liés aux nombreuses personnes, dotées de multiples compétences, qui m'ont entourée pendant trois ans. Les résultats présentés ici sont issus d'un réel travail d'équipe.

Cette équipe est tout d'abord constituée de mes trois encadrants, le trio de choc qui m'a encouragée et soutenue dans l'épreuve :

Pierre Levitz, mon directeur de thèse, directeur de recherche au laboratoire Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique. Je veux lui adresser toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance dès le début de nos travaux ensemble, pour sa patience, et pour avoir partagé avec moi ses vastes connaissances scientifiques. Son regard critique et extérieur aux problématiques industrielles d'IFPEN nous a permis de progresser étape par étape et d'approfondir notre réflexion.

Didier Espinat, directeur expert à la direction Physique et Analyses d'IFPEN. Je lui exprime ma profonde gratitude pour sa grande disponibilité, sa connaissance étendue des produits pétroliers et des problématiques associées, pour son recul et ses conseils précieux et méthodiques, notamment pendant la rédaction du manuscrit.

Loïc Barré, ingénieur-chercheur à la direction Chimie Physico-Chimie Appliquée d'IFPEN. Ses qualités pédagogiques sont inégalables. Je le remercie profondément de m'avoir fait profiter de ses compétences au quotidien. J'ai beaucoup appris à ses côtés. Je lui suis très reconnaissante pour le temps passé à m'enseigner les techniques de diffusion, l'interprétation des résultats, l'instrumentation et la méthodologie de la recherche. Loïc est un chercheur passionné, qui sait transmettre son goût pour la science et l'expérimentation tout en gardant un côté très pragmatique. Au-delà de ses qualités scientifiques et techniques, Loïc a une véritable sensibilité humaine qui rend le travail à ses côtés vraiment agréable et profitable.

Merci Jalel, pour ton aide dans la préparation des expériences de diffusion et pour nos week end sur ID02 à l'ESRF, à veiller sur nos échantillons 24h/24, et à manger des cakes chocolat-banane ! Sans toi ces souvenirs n'auraient pas le même goût. Je remercie Didier Frot pour nos échanges riches autour de la diffusion dynamique de la lumière et pour le temps passé à adapter l'instrumentation à ces systèmes particulièrement noirs...

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidée, qui ont contribué à l'obtention des nombreux résultats et à leur interprétation : Isabelle Hénaut, Pierre Paul, Serge Gautier, Isabelle Cléménçon, Jan Verstraete, Eric Kohler, Isabelle Merdrignac, Jérémie Barbier, Anne-Agathe Quoineaud, Patrick Gateau, Brigitte Betro, Sylvie Perrin, Yves Benoît, João Marques, David Israël (TA Instruments), Lorine Jonchier, Christophe Michel (Cordouan), Joachim Kohlbrecher et Ingo Bressler (Paul Scherrer Institute), John Shaw, Mildred Becerra, Dima et Moise (University of Alberta).

Cette thèse n'aurait pas la même envergure sans le recours aux grands instruments : le synchrotron de l'ESRF, et les sources de neutrons de l'ILL et du LLB. Je remercie vivement ces instituts pour nous avoir accordé du temps d'expérience. Et c'est grâce à Isabelle Grillo (ILL), Jacques Jestin (LLB) et Jérémie Gummel (ESRF) que nos expériences ont conduit à de beaux résultats. Je les remercie infiniment d'avoir partagé avec moi leurs compétences, pour leur disponibilité et leur aide dans ces travaux de longue haleine.

Merci à tous ceux que j'ai côtoyés pendant ces années de thèse dans les couloirs des Hortensias et des Dahlia. Anne M., Yves B., Nicolas P., Eric L., Sylvie G., Alain R., Anne S., Xavier L., Yvon, Aurélie M.H., Laurence P.C., Bruno F., merci pour vos sourires et vos attentions.

Merci aux thésards d'IFPEN, Jorge et Lisbeth, Adeline, Céline, Hedi, Thomas, Anthony, Marie C., Anne Claire, qui ont largement agrémenté ces trois années. Merci pour votre amitié, je vous souhaite un avenir radieux. Merci Mouhamad, mon dernier collègue de bureau, pour ta gentillesse dès notre première rencontre.

J'ai passé 99% de mon temps à IFPEN mais je tiens à remercier les thésards du PMC à l'Ecole Polytechnique, qui m'ont toujours accordé un très bon accueil à chacun de mes passages. Emmanuel, Morgan, Joëlle, Nayely, je vous souhaite le meilleur pour votre vie professionnelle.

Enfin, cette page de remerciements me donne l'occasion de rendre à César ce qui lui appartient. Merci à mes parents, à mes frères, Eric, Vincent, Rémi, Yann et François, mes sœurs, Claire, Sylvie, Maïlis, mes beaux-frères, Jean-Bruno, Laurent, Samuel, et mes belles-sœurs, Pascale, Stéphanie, Corinne, Carole, pour leur soutien constant dont j'ai bénéficié tout au long de ce parcours, et qui me porte chaque jour. Ce soutien représente le fondement de ce que je suis devenue, avec Pascal à mes côtés. Ta présence, Pascal, m'apporte un équilibre indispensable sans lequel rien ne serait aussi simple et évident.

Table des matières

Liste des symboles et acronymes	vii
Introduction	xi
I Revue bibliographique	1
1 L'industrie pétrolière	3
1.1 Les produits pétroliers et leur exploitation	3
1.1.1 La formation du pétrole	3
1.1.2 Définition et caractéristiques générales	3
1.1.3 Les procédés d'hydrotraitement	4
1.2 Les bruts lourds et les résidus sous vide	6
1.2.1 Intérêt économique	6
1.2.2 Composition chimique	6
1.3 Problèmes liés aux asphaltènes dans l'industrie pétrolière	8
1.4 Solutions actuelles	8
2 Les asphaltènes et leur milieu environnant	9
2.1 Caractérisation physico-chimique	9
2.1.1 Définition opérationnelle	9
2.1.2 Composition élémentaire	10
2.1.3 Masse et organisation moléculaire	10
2.1.4 Les résines	14
2.2 Les asphaltènes en solvant modèle	15
2.2.1 Approche colloïdale "thermodynamique"	15
2.2.2 Comportements d'agrégation	15
2.2.3 Polydispersité	21
2.2.4 Stabilité	22
2.2.5 Effet des résines	25
2.2.6 Effet de la température	26
2.2.7 Propriétés rhéologiques	27
2.3 Les asphaltènes en conditions de procédés	28
2.3.1 Agrégation et dimensions caractéristiques	28
2.3.2 Interaction résines/asphaltènes	30
2.3.3 Propriétés rhéologiques	31
2.4 Bilan des connaissances	32
2.4.1 Connaissances acquises	32
2.4.2 Controverses actuelles	32
2.4.3 Objectifs de cette étude	34

II	Matériel, Méthodes, et Techniques de Caractérisation	35
3	Méthodologie et Techniques de Caractérisation	37
3.1	Caractérisation physico-chimique	38
3.1.1	Analyse élémentaire	38
3.1.2	Masse volumique	39
3.1.3	Mesures de concentration	39
3.2	La diffusion statique de rayonnements	40
3.2.1	Notions de base	40
3.2.2	La diffusion cohérente	41
3.2.3	Interprétation de l'intensité diffusée	45
3.2.4	Modélisation des spectres expérimentaux	50
3.2.5	Protocoles expérimentaux	50
3.2.6	Aux bornes du SAXS : l'USAXS et le WAXS	53
3.3	La diffusion dynamique de la lumière	54
3.3.1	Rappels et procédure de traitement de données	54
3.3.2	Dimensions hydrodynamiques	54
3.3.3	Protocoles expérimentaux	54
3.4	Rhéologie des suspensions colloïdales	56
3.4.1	Définition newtonienne de la viscosité de cisaillement	56
3.4.2	Viscosité des suspensions	56
3.4.3	Protocole expérimental	57
3.5	Bilan sur les techniques expérimentales	59
4	Matériel et préparations	61
4.1	Séparation du Résidu Sous Vide	61
4.1.1	Séparation chimique : le désasphaltage	61
4.1.2	Séparation physique : la nanofiltration	63
4.2	Asphaltènes en solvant modèle	63
4.2.1	Fractionnement par ultracentrifugation	64
4.2.2	Solutions concentrées	64
4.3	Asphaltènes en milieu naturel	65
III	Résultats et Discussion	67
5	Les asphaltènes en solvant modèle	69
5.1	Approche colloïdale cinétique ou thermodynamique	70
5.2	Densité de longueur de diffusion moyenne	70
5.3	Macrostructure des asphaltènes en solution	72
5.3.1	Facteur de structure du cluster	72
5.3.2	Facteur de forme du nanoagrégat	73
5.3.3	Résultats optimisés	75
5.3.4	Limites du modèle	80
5.3.5	Sélectivité du modèle	81
5.3.6	Discussion	82
5.4	Effet de la dilution : notion de CNAC	85
5.5	Effet de l'eau	87
5.6	Effet de la concentration : loi de gonflement	88
5.7	Effet de la température	91
5.8	Polydispersité et hétérogénéité chimique	92
5.8.1	Composition chimique, taille et masse des clusters	92
5.8.2	Validation de la séparation	95
5.8.3	Discussion	96
5.9	Dimensions hydrodynamiques par DLS	98
5.9.1	Phénomène de fluorescence	98

5.9.2	Relaxation du signal de diffusion des asphaltènes	99
5.9.3	Analyse des corrélogrammes	99
5.9.4	Discussion	99
5.10	Connaissances acquises	103
6	Les résidus sous vide en conditions de procédés	105
6.1	Le résidu sous vide dans son ensemble	106
6.1.1	Observations multi-échelle	106
6.1.2	Échelle nanométrique	107
6.2	Phase agrégée et phase continue du RSV	108
6.3	Effet de la concentration	112
6.4	Effet de la température	114
6.4.1	Les maltènes	114
6.4.2	Les asphaltènes	114
6.4.3	Discussion	116
6.5	Comportement rhéologique	118
6.6	Couplage des approches rhéologie/structure colloïdale	122
6.6.1	Interprétation du phénomène de solvatation	122
6.6.2	Rayon de giration, rayon hydrodynamique	124
6.6.3	Discussion	124
6.7	Caractérisation multi-échelle et polydispersité	126
6.7.1	Pertinence de l'échelle d'observation	126
6.7.2	Polydispersité des agrégats	130
6.7.3	Discussion	136
6.8	Connaissances acquises	137
IV	Discussion générale	139
V	Conclusion générale et Perspectives	149
	Annexes	155
A	Modélisation des spectres SAXS/SANS	157
B	La centrifugation	161
C	Motifs structuraux par ^{13}C RMN	163
D	Mise en évidence des paraffines dans le RSV	165
E	Teneur en AC5 <i>vs.</i> teneur en AC7	167
F	Profil de viscosité du RSV sans hypothèse de forme	169
	Références bibliographiques	173
	Communications	185

Liste des symboles et acronymes

Alphabet latin

$A(\vec{q})$	Amplitude de diffusion
A_2	Second coefficient du viriel (mole.cm ³ /g ²)
B	Constante pour l'équation de Zimm (mole.cm ² /g ²)
b_i	Longueur de diffusion de l'atome i (cm)
c	Concentration (g/cm ³)
d	Masse volumique (g/cm ³)
d_c	Longueur de corrélation (nm)
D	Dimension fractale de masse (-)
D_f	Coefficient de diffusion (m ² /s)
D_S	Dimension fractale de surface (-)
e	Épaisseur (cm)
E	Énergie (keV)
E_a	Énergie d'activation (kJ/mol)
$f(R)$	Loi de polydispersité (-)
f_s	Coefficient de friction (-)
$F(q)$	Facteur de forme (-)
$g_2(\tau)$	Fonction d'autocorrélation de position en intensité
H	Hauteur de cylindre (Å)
$I(q)$	Intensité diffusée (cm ⁻¹)
I_0	Intensité à angle nul (cm ⁻¹)
J_1	Fonction de Bessel de premier ordre (-)
k_B	Constante de Boltzman (m ² kg.s ⁻² K ⁻¹)
\vec{K}	Vecteur d'onde (Å ⁻¹)
K	Coefficient de solvation (-)
l_e	Longueur de diffusion d'un électron (cm)
m	Masse (g)
M	Masse (g)
M_W	Masse moléculaire (g/mol)
n	Indice de réfraction (-)
n_i	Nombre d'atomes i (-)
N	Nombre d'agrégation (-)
N_0	Nombre de photons incidents (-)
N_a	Nombre d'Avogadro (mole ⁻¹)
P	Pression (Pa)

$P(q)$	Facteur de forme d'une particule hétérogène, terme de contraste inclus (\AA^{-4})
ppm	Partie par million (-)
q	Vecteur d'onde (\AA^{-1})
r_0	Dimension caractéristique des unités élémentaires d'un agrégat fractal (\AA)
R	Rayon (\AA)
R_g	Rayon de giration (\AA)
R_H	Rayon hydrodynamique (\AA)
S	Surface (\AA^2)
$S(q)$	Facteur de structure (-)
$S'(q)$	Facteur de structure effectif (-)
t	Temps (s)
T	Température (K)
T_1	Temps de relaxation RMN (s)
T_2	Temps de relaxation RMN (s)
T_r	Transmission (-)
v	Volume (cm^3)
v_{eff}	Volume effectif (cm^3)
V	Volume (cm^3)
x	Distance (cm)
Z_i	Numéro atomique de l'atome i (-)

Alphabet grec

α	Angle (rad)
α	Polarisabilité (-)
β	Rapport de moyennes dans l'approximation de découplage (-)
δ	Paramètre de solubilité (-)
δ_t	Paramètre de solubilité (-)
δ_d	Paramètre de Hansen : Force de dispersion (-)
δ_p	Paramètre de Hansen : Force polaire (-)
δ_h	Paramètre de Hansen : Liaisons hydrogène (-)
ΔN	Nombre de photons par seconde (s^{-1})
$\Delta\Omega$	Angle solide (rad)
ΔR	Épaisseur de la couronne (\AA)
$\Delta\rho^2$	Terme de contraste (\AA^{-4})
ϵ_0	Permittivité du vide (-)
ϵ_r	Permittivité relative (-)
η	Viscosité (Pa.s)
η_r	Viscosité relative (-)
η	Viscosité intrinsèque (-)
λ	Longueur d'onde (\AA)
μ	Coefficient d'absorption linéaire (cm)
ϕ_m	Fraction massique (-)
ϕ_{eff}	Fraction volumique effective (-)
ϕ_{max}	Fraction volumique maximale (-)

ϕ_V	Fraction volumique (-)
$\gamma(x)$	Fonction d'autocorrélation de position
Γ	Fonction Gamma (-)
$\dot{\gamma}$	Gradient de vitesse (cm^{-1})
ν	Volume spécifique (cm^3/g)
ν	Facteur de forme (-)
ρ	Densité de longueur de diffusion (\AA^2)
σ	Polydispersité (-)
τ	Temps (s)
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
θ	Angle ($^\circ$)
ξ	Distance de coupure d'un agrégat fractal (\AA)
χ	Compressibilité (Pa^{-1})
χ^2	Fonction objective de minimisation (-)

Indices

0	Relatif a solvant
<i>aro</i>	Relatif à la partie aliphatique
<i>aro</i>	Relatif à la partie aromatique
<i>c</i>	Relatif au cœur
<i>m</i>	Relatif à la masse
N	Relatif aux neutrons
<i>qcond</i>	Relatif aux atomes de carbone quaternaires condensés
<i>qsubs</i>	Relatif aux atomes de carbone quaternaires substitués
<i>P</i>	Relatif aux particules
<i>V</i>	Relatif au volume
<i>s</i>	Relatif à la couronne, pour <i>shell</i>
X	Relatif aux rayons X

Acronymes

1MN	1-méthylnaphtalène
1MND	1-méthylnaphtalène deutéré
AC5	Asphaltènes séparés au <i>n</i> -pentane
AC7	Asphaltènes séparés au <i>n</i> -heptane
CMC	Concentration Micellaire Critique
CNAC	Concentration de nanoagrégation critique, pour <i>Critical Nano-Aggregate Concentration</i>
DLS	Diffusion dynamique de la lumière, pour <i>Dynamic Light Scattering</i>
DRX	Diffraction des Rayons X

FT-ICR/MS	Spectrométrie de masse à transformée de Fourier, pour <i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i>
GPC	Chromatographie sur gel perméable, pour <i>Gel Permeation Chromatography</i>
HDT	Procédé d'hydrotraitement
MC5	Maltènes séparés au <i>n</i> -pentane
MC7	Maltènes séparés au <i>n</i> -heptane
NA	Nanoagrégat
<i>n</i> C5	<i>n</i> -pentane
<i>n</i> C7	<i>n</i> -heptane
P10	Perméat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 10 nm
P20	Perméat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 20 nm
P50	Perméat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 50 nm
QCM-D	Micro-balance à quartz avec suivi de dissipation pour <i>Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring</i>
R10	Rétentat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 10 nm
R20	Rétentat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 20 nm
R50	Rétentat issu de la séparation à l'aide de la membrane de 50 nm
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RSV	Résidu Sous Vide
SANS	Diffusion de neutrons aux petits angles, pour <i>Small Angle Neutron Scattering</i>
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles, pour <i>Small Angle X ray Scattering</i>
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique, pour <i>Size Exclusion Chromatography</i>
SLD	Densité de longueur de diffusion, pour <i>Scattering Length Density</i>
THF	Tétrahydrofurane
TRFD	Spectroscopie de fluorescence résolue en temps, pour <i>Time Resolved Fluorescence Depolarization</i>
USAXS	Diffusion de rayons X aux très petits angles, pour <i>Ultra Small Angle X ray Scattering</i>
VPO	Osmométrie à tension de vapeur, pour <i>Vapor Pressure Osmometry</i>
V-SANS	Diffusion de neutrons aux très petits angles, pour <i>Very Small Angle Neutron Scattering</i>
WAXS	Diffusion de rayons X aux grands angles, pour <i>Wide Angle X ray Scattering</i>
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, pour <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>

Introduction

Du fait d'une extraction intense des bruts pétroliers, de nombreuses réserves de pétrole exploitées aujourd'hui n'offrent plus que des bruts de basse qualité, qualifiés de "lourds", qui nécessitent des procédés de raffinage étendus. Pour être valorisés en carburant, ces produits sont distillés, sous pression atmosphérique puis sous vide. Les résidus de distillation sont soumis à des procédés d'hydrotraitement à haute température pour convertir ces fractions en molécules plus légères et leur teneur en soufre et en métaux est réduite les rendre conformes aux normes en vigueur. Ces deux étapes mettent en œuvre des catalyseurs hétérogènes supportés pour favoriser et accélérer la réaction.

Les bruts lourds et les résidus sont chargés en molécules de haut poids moléculaire, dont les plus polaires sont définies sous le nom d'**asphaltènes**. Ces molécules ont la particularité de s'associer pour former des agrégats, limitant la diffusion des molécules dans le réseau poreux des catalyseurs et donc réduisant leur efficacité.

De par ces propriétés peu favorables, les procédés catalytiques doivent opérer en conditions réactionnelles sévères. A l'heure actuelle, l'évaluation des procédés d'hydrotraitement est basée sur la comparaison analytique *a posteriori* de la charge et des effluents, en fonction des paramètres variables du procédé. Ces variables sont notamment la température du réacteur, la pression d'hydrogène, le temps de séjour des réactifs, et la nature du catalyseur. Les conclusions de ces études montrent que, de l'hydrotraitement à la conversion profonde, le comportement des asphaltènes semble déterminant. Leurs propriétés hydrodynamiques, leurs mécanismes d'agrégation et de floculation, sont un enjeu pour l'optimisation des procédés d'hydrotraitement. La taille des agrégats d'asphaltènes limite l'étape diffusionnelle. L'amélioration de ce type de procédés passe donc par **une compréhension plus fine de l'état d'agrégation des asphaltènes en milieu réactionnel**.

Alors qu'une littérature abondante existe au sujet des asphaltènes et de leur comportement en solvant modèle, peu d'études sont consacrées à la compréhension de l'agrégation en milieu naturel, représenté par les bruts lourds et les résidus sous vide. La noirceur de ce milieu, sa complexité et son hétérogénéité chimique, une manipulation difficile à température ambiante, sont autant de paramètres limitants. Notre objectif est de soulever ces limites pour appréhender les comportements d'agrégation existant dans les résidus sous vide, à haute température.

La présentation du travail élaboré au cours de cette thèse sur la caractérisation et la modélisation des asphaltènes en conditions réactionnelles d'hydrotraitement s'articule en quatre grandes parties.

Nous présenterons un état de l'art détaillé sur les produits pétroliers et les problèmes liés aux asphaltènes dans l'industrie pétrolière dans une première partie. Une revue non exhaustive de la littérature sur l'étude des asphaltènes sera faite notamment au regard des techniques de diffusion de rayonnements, largement employée et également mise en œuvre au cours de ce travail.

Une deuxième partie aura pour but d'exposer la méthodologie. Une présentation détaillée des techniques expérimentales permettra au lecteur d'acquérir des bases sur la diffusion de rayonnement (X, neutrons, lumière), qui constitue la technique de référence de cette étude. Le matériel de l'étude, à savoir le résidu sous vide, et les différents protocoles préparatoires seront présentés en fin de partie.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats. Cette partie est découpée en deux chapitres, pour s'attacher à la compréhension fine des mécanismes d'agrégation des asphaltènes en solvant modèle dans un premier chapitre, puis à la description des états d'agrégation dans le résidu sous vide, à haute température, dans un deuxième chapitre. Nous verrons que, grâce à une description approfondie de l'état d'agrégation à l'échelle du nanomètre obtenue en solvant modèle, le premier chapitre servira de point de référence pour l'étude en milieu naturel. Des discussions intermédiaires permettront de faire le point sur les connaissances acquises au cours de chaque étape.

Enfin, la quatrième partie nous amènera à regrouper l'ensemble des résultats obtenus, en solvant modèle et en milieu naturel, pour en extraire l'essentiel : un schéma des mécanismes d'agrégation génériques propres aux asphaltènes. Les origines et les limites des différents états d'agrégation seront abordées.

En conclusion, nous dresserons le bilan du travail établi et proposerons quelques perspectives, toujours dans le but de définir au mieux les propriétés du milieu à haute teneur en asphaltènes, dans les conditions de procédés en présence de catalyseurs.

Première partie

Revue bibliographique

Chapitre 1

L'industrie pétrolière

L'essence, le kérosène et le bitume ont la même origine : ils sont issus du pétrole des roches mères et ont subi une ou plusieurs étapes de raffinage. L'industrie pétrolière traite des pétroles de diverses qualités, en fonction de leur origine d'extraction, et s'attache même à traiter les résidus issus des étapes de distillation pour les exploiter en tant que ressource énergétique. Nous présentons dans ce premier chapitre les caractéristiques générales des produits pétroliers dits "lourds", et les enjeux technologiques auxquels l'industrie pétrolière doit faire face, de l'extraction au raffinage. Nous verrons quel est le rôle des asphaltènes présents dans les résidus pétroliers sur les problèmes rencontrés par l'industrie.

1.1 Les produits pétroliers et leur exploitation

1.1.1 La formation du pétrole

Le pétrole provient de la dégradation progressive de la matière organique contenue dans les bassins sédimentaires. La première étape de la dégradation (la diagénèse), se fait à température et pression modérées. C'est un réarrangement chimique des molécules (polycondensation) qui aboutit à la formation du kérogène. Les molécules de kérogène sont des macromolécules comprenant des cycles aromatiques et des chaînes aliphatiques classées généralement en trois types selon leur origine principalement lacustre, en eau douce (type I), marine (type II) ou continentale (type III). Avec l'enfouissement progressif du kérogène, l'augmentation de la température et de la pression entraîne la seconde étape de la dégradation de la matière organique (la catagenèse). Les molécules de kérogène se transforment alors en pétrole par craquage thermique, sur des échelles de temps géologiques (quelques millions d'années). Le produit qui en résulte est le pétrole, celui qui est extrait de la roche. Une troisième étape (la métagenèse) intervient dans certains bassins sédimentaires très profonds où la température est très élevée, ayant pour conséquence une aromatisation, voire une polycondensation des résidus de kérogène et parallèlement un dégagement de gaz.

1.1.2 Définition et caractéristiques générales

Le pétrole est un milieu complexe comprenant de 10^5 à 10^6 molécules différentes, constituées de deux éléments principaux : le carbone et l'hydrogène. On trouve également au sein de certains de ses composés d'autres éléments qui sont souvent considérés comme des impuretés : le soufre, l'azote, l'oxygène et certains métaux comme le nickel et le vanadium (Tableau 1.1).

Les bruts pétroliers possèdent des caractéristiques différentes en fonction de leur origine géographique. Ces caractéristiques sont regroupées Figure 1.1 pour des bruts de différentes origines. Les rendements en fraction gaz, essence, gazole et produits lourds sont représentés, ainsi que la densité

et la teneur en soufre de chaque brut. Un critère de qualité essentiel est la teneur en soufre. Elle conditionne la nécessité des traitements de désulfuration pour atteindre les spécifications requises, c'est-à-dire lorsque le brut contient plus de 0,6 %m de soufre. Le degré API mesure la viscosité du produit, qui est d'autant plus élevée que la valeur du °API est faible (voir équation 1.1).

Les différentes coupes pétrolières sont classées en fonction de leur température d'ébullition, ou point de coupe. Le schéma Figure 1.2 en est l'illustration. Pour illustrer l'arborescence des procédés de valorisation des coupes pétrolières, le schéma simplifié Figure 1.3 situe l'origine des principales charges lourdes susceptibles d'être traitées dans les unités de conversion.

TABLEAU 1.1 – *Composition d'un produit pétrolier.*

Carbone	84	à	87	%m
Hydrogène	11	à	14	%m
Soufre	0,04	à	6	%m
Oxygène	0,1	à	0,5	%m
Azote	0,1	à	1,5	%m
Métaux	0,005	à	0,015	%m

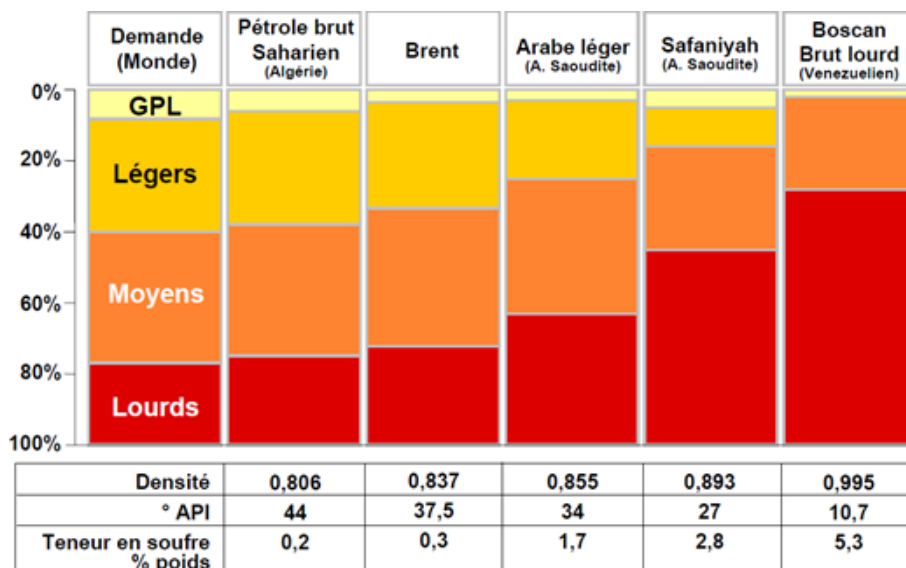


FIGURE 1.1 – *Rendements en coupes pétrolières offerts par différents pétroles bruts (source : IFPTraining 2009).*

1.1.3 Les procédés d'hydrotraitement

Parmi les procédés de conversion, on peut citer les procédés d'hydrotraitement qui consistent à traiter en température et sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière en présence d'un catalyseur solide, afin de les rendre conformes aux spécifications. Ces procédés visent à augmenter le rapport H/C par hydrogénation des composés insaturés ainsi qu'à enlever les impuretés (soufre, azote, métaux). Les conditions opératoires (P, T, temps de contact) et les catalyseurs mis en œuvre sont différents selon la nature de la coupe pétrolière à traiter et de l'objectif recherché [93].

Les catalyseurs employés pour les procédés d'hydrotraitement sont constitués d'une phase active initiale supportée généralement sur une alumine, présentant une distribution poreuse conçue pour favoriser la diffusion et la conversion des grosses molécules (Figure 1.4). Cette alumine se présente

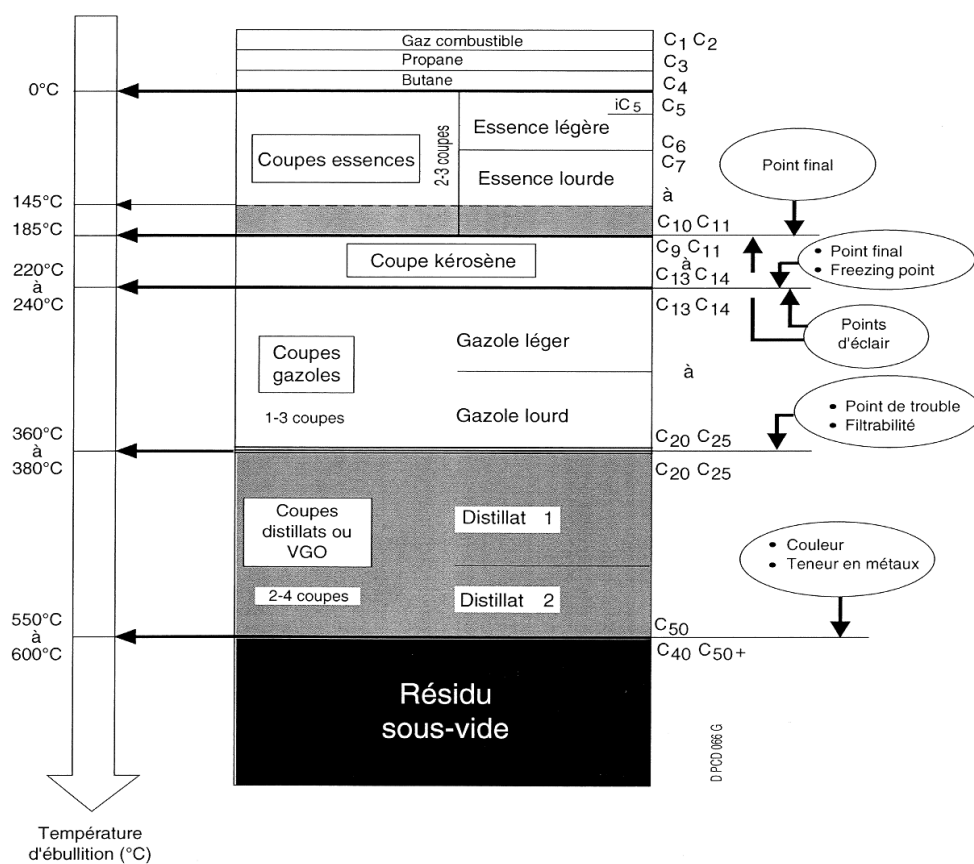


FIGURE 1.2 – Classement des coupes pétrolières en fonction de leur température d'ébullition (source : IFPTraining).

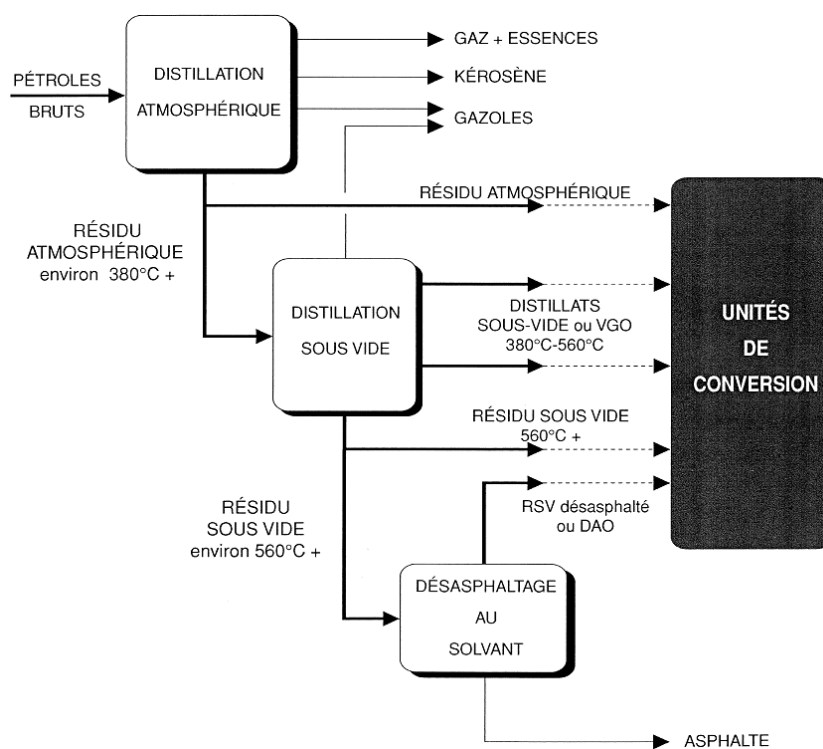


FIGURE 1.3 – Procédés de raffinage pétroliers (source : IFPTraining).

sous forme d'extrudés multilobes ou sous forme de billes. La taille et la forme des grains sont adaptées de manière à réduire les limitations diffusionnelles intragranulaires et à ne pas créer de perte de charge trop importante [93].

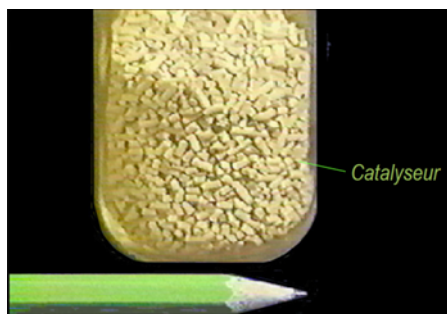


FIGURE 1.4 – Type de catalyseur utilisé pour l'hydrotraitement.

1.2 Les bruts lourds et les résidus sous vide

On distingue brut lourd et résidu sous vide : le premier est directement issu du puits pétrolier, le second provient de la distillation sous vide d'un brut. Un brut lourd est caractérisé par sa viscosité comprise entre 1 et 10 Pa.s en réservoir et par son degré °API (American Petroleum Institute) qui est relié à l'inverse de sa densité (équation 1.1). Un brut est défini comme lourd si son °API est inférieur à 20, soit une densité supérieure à 0,93 à 15°C, et comme extra-lourd si son °API est inférieur à 10. Les résidus sous vide ont des propriétés proches des bruts extra-lourds.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d(15^{\circ}C)} - 131,5 \quad (1.1)$$

1.2.1 Intérêt économique

La demande croissante de pétrole a conduit au développement de procédés visant à l'exploitation des ressources de bruts de moins bonne qualité, qui nécessitent un traitement complexe pour être valorisés. Ces sources se situent principalement au Canada, au Venezuela, en Russie et en Arabie Saoudite (Figure 1.5). Elles sont donc d'une importance capitale pour les pays désirant diversifier leur approvisionnement, d'autant plus que les volumes produits ne sont pas soumis aux quotas de l'OPEP. Ces réserves mondiales de bruts lourds constituent un enjeu stratégique pour les industries pétrolières et devraient connaître un essor important au cours des prochaines décennies.

1.2.2 Composition chimique

Les résidus sous vide (RSV) sont issus de la distillation sous vide de bruts pétroliers (Figure 1.3). Leur point d'ébullition à P_{atm} est supérieur à 550°C. Ils sont enrichis en métaux et en composés de haut poids moléculaire, de plus de 25 atomes de carbone. Les RSV sont un mélange de molécules aromatiques et de composés saturées, associés pour former un système colloïdal dont la stabilité dépend des caractéristiques de ses composés [87]. Pour caractériser les RSV, un fractionnement est généralement réalisé dans le but de simplifier les matrices initiales trop complexes.

Le fractionnement SARA permet de séparer le brut en quatre fractions, en fonction de leurs propriétés de solubilité ou de leur affinité avec des matrices de chromatographie (Figure 1.6). Cette méthode, introduite par Corbett [37] puis précisée par Jewell [75], décompose le brut pétrolier en

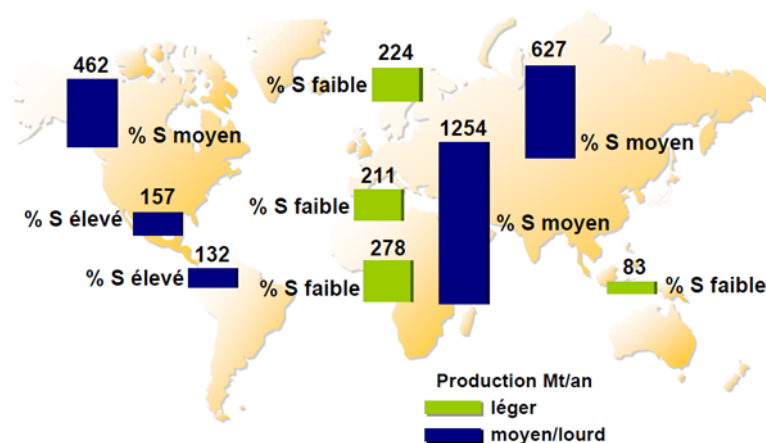


FIGURE 1.5 – Principales sources de bruts et leurs caractéristiques moyennes (source : BP Stat Review, 2009).

composés Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes (SARA). Le brut est alors considéré comme un continuum chimique caractérisé par une augmentation progressive de l'aromaticité, de la polarité et de la masse molaire depuis les saturés jusqu'aux asphaltènes [87].

Le mode opératoire utilisé lors de cette séparation ainsi que le choix des solvants sont déterminés par des normes dont dépendent la quantité et la nature chimique de la fraction obtenue. L'analyse SARA suit plusieurs étapes. L'ajout d'un excès d'alcane léger (le *n*-heptane selon la norme française) permet d'obtenir une fraction insoluble appelée asphaltènes, et une fraction soluble dans le *n*-heptane : les maltènes. Les maltènes sont ensuite fractionnés par chromatographie liquide en fonction de leur affinité pour des supports polaires (mélange d'alumine et de silice) sous l'effet de trois solvants de polarité différente.

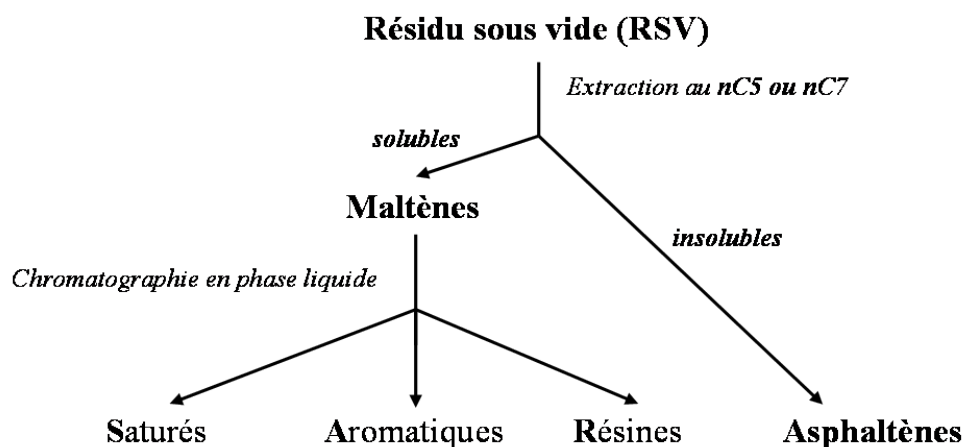


FIGURE 1.6 – Fractionnement SARA d'un produit pétrolier.

1.3 Problèmes liés aux asphaltènes dans l'industrie pétrolière

Les problèmes techniques liés aux asphaltènes sont complexes et se rencontrent à toutes les étapes de la production pétrolière, de l'extraction au raffinage. Sheu et col. [133] ainsi que Verdier [157] font un large état de l'effet des asphaltènes sur la production pétrolière.

Les asphaltènes peuvent précipiter et sédimenter : au cours de l'extraction ils peuvent boucher les milieux poreux, réduisant ainsi la perméabilité de la roche et limitant le rendement d'extraction. La précipitation des asphaltènes se produit également lors du mélange de deux pétroles d'origines différentes, et incompatibles. La présence d'asphaltènes rend le fluide visqueux lorsque la température diminue, il devient difficile à manipuler et à transporter. De plus, au cours des procédés d'hydrotraitement, les asphaltènes peuvent désactiver les catalyseurs par leur forte teneur en hétéroéléments. Les problèmes rencontrés dans la roche se retrouvent au cours des procédés en présence de catalyseur. La diffusion des composés vers les sites catalytiques est limitée par la présence d'asphaltènes, réduisant le rendement des procédés. Enfin, les conditions sévères des procédés (hautes températures, pression) engendrent des modifications chimiques, ce qui peut rendre le système instable, précipiter les asphaltènes donc réduire leurs propriétés diffusionnelles jusqu'à boucher les installations. D'autre part, les asphaltènes contribuent à la formation d'émulsions huile/eau stables, ce qui affecte le procédé de séparation pétrole/eau après une récupération assistée du pétrole par de l'eau, par exemple. Cette propriété de stabilisation d'émulsions constitue aussi un avantage dans certaines applications.

Tous ces problèmes liés à la présence d'asphaltènes ont un impact sur l'économie du procédé. Les bruts lourds et résidus sous vide requièrent un traitement particulier et coûteux du fait de leur moins bonne qualité.

1.4 Solutions actuelles

Pour parer aux problèmes relatifs aux asphaltènes, différentes solutions industrielles peuvent être mises en place. Sheu et col. [133] et Verdier [157] recensent les techniques existantes pour réduire l'impact négatif des asphaltènes.

L'emploi de dispersants, sous forme de solutions anioniques ou cationiques injectées dans le puits, permet de stabiliser le système, et ainsi d'éviter la précipitation des asphaltènes. Cependant chaque brut requiert un inhibiteur particulier. Cela nécessite donc une formulation spécifique à chaque champ de pétrole, et des tests laboratoires préalables. S'ajoute à cela le coût de ces agents chimiques non négligeable sur la production, et les problèmes relatifs à leur séparation en fin de procédé. Pour éviter la déstabilisation des fluides, il convient de maintenir une pression constante et d'empêcher les chutes de pression trop brutales, ainsi que d'éviter le mélange de bruts incompatibles. Pour réduire la viscosité des produits et les rendre plus facilement transportables, les oléoducs pourraient être chauffés, mais cette solution a un coût énergétique évidemment contestable.

Par ailleurs, certains calculs peuvent être faits pour estimer la stabilité du brut. Le diagramme de Boer (décrit par Verdier [157]) relie la pression du réservoir et le point de bulle du fluide à sa masse volumique, pour déterminer des zones dans lesquelles les systèmes peuvent poser problème. Le rapport résines/asphaltènes est également considéré, basé sur le fait que les résines stabilisent les asphaltènes. Ainsi, un rapport élevé ira en faveur d'un système stable. Cependant on verra par la suite que cette affirmation n'est pas clairement établie. La modélisation reste l'outil essentiel pour la prédiction et la description de la précipitation, mais elle nécessite une compréhension fine du système et de ses caractéristiques.

Chapitre 2

Les asphaltènes et leur milieu environnement

Dans le traitement des bruts lourds et des résidus sous vide, l'industrie pétrolière fait face à des problèmes largement attribués à la présence d'asphaltènes. Dès lors, une littérature abondante existe au sujet de ces molécules aux comportements complexes. La base de données Web of Knowledge recense plus de 2000 publications depuis 1975 dont le titre contient le terme "asphaltene(s)", et la croissance est exponentielle (voir Figure 2.1). Les contradictions scientifiques sont nombreuses, souvent relatives à des courants de pensée. Une multitude de techniques expérimentales sont déployées pour la caractérisation des asphaltènes, engendrant parfois des divergences dans les résultats et leur interprétation.

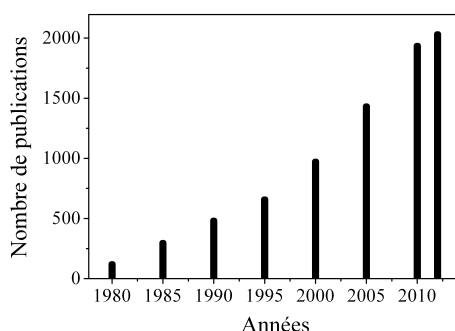


FIGURE 2.1 – *Nombre cumulé de publications entre 1975 et 2012, dont le titre contient le terme "asphaltene(s)", selon la base de données Web of Knowledge.*

La caractérisation des asphaltènes est difficile du fait de leur complexité chimique et des limitations expérimentales. Deux types de caractérisations se distinguent : la caractérisation physico-chimique (composition, fonctionnalités) et colloïdale (état de dispersion par mesures de tailles, de poids moléculaire, de mobilité) [98].

2.1 Caractérisation physico-chimique

2.1.1 Définition opérationnelle

Les asphaltènes, définis par un mode opératoire normalisé, correspondent à une classe de solubilité. Au sein d'un produit pétrolier, ils constituent la fraction insoluble dans un large excès d'alcane à température d'ébullition, mais soluble dans le toluène à chaud. Cet alcane est de longueur variable en fonction de la norme employée, il peut être le n -pentane (ASTM D893-69), le n -hexane ou le n -heptane

(NF AFNOR T60-115) voire des longueurs de chaîne plus grandes comme le dodécane. Plus l'alcane est court, plus la quantité précipitée sera grande. Une partie des résines sera classée soit dans la fraction asphalténique (extraction au *n*-pentane) soit dans la fraction maltènes (extraction au *n*-heptane).

Cette définition des asphaltènes ne décrit pas une entité chimique à proprement parler, mais ils constituent, par cette définition, la famille de composés les plus polaires et les plus lourds d'un produit pétrolier. Parmi ces molécules, des caractéristiques communes de composition, structure chimique moléculaire et macroscopique peuvent être recensées. Cependant, la nature des asphaltènes dépend de la méthode d'extraction employée : le solvant précipitant, le rapport brut/solvant et la durée de l'extraction sont autant de paramètres qui renvoient à des quantités extraites variables, donc à des asphaltènes de qualité différente (Figure 2.2). Une fois extraits, les asphaltènes se présentent sous la forme d'une poudre amorphe brune (extraction au *n*-pentane) ou noire (extraction au *n*-heptane).

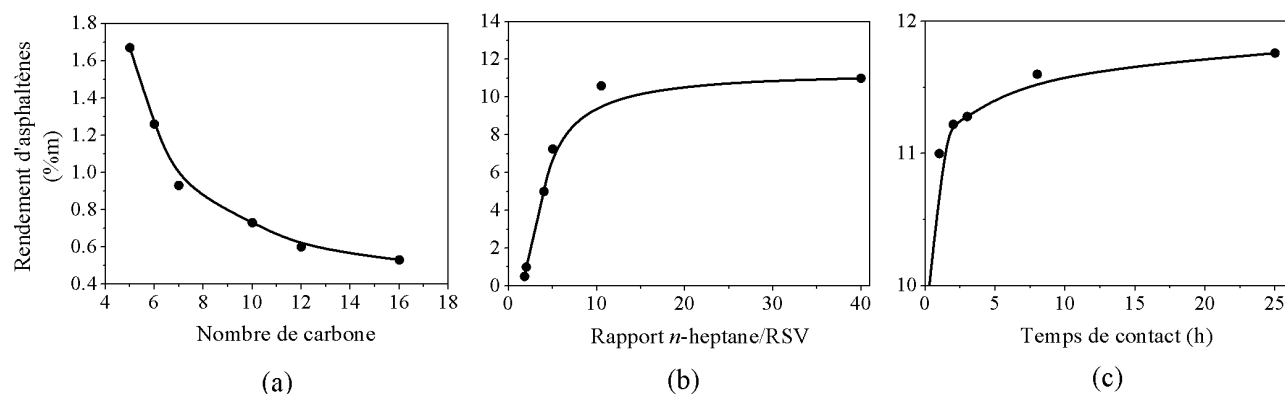


FIGURE 2.2 – Rendements d'asphaltènes en fonction des paramètres de désasphaltage : (a) longueur de l'alcane précipitant (d'après Leontaritis et col. [85]) (b) volume de précipitant (d'après Alboudwarej et col.[8]) (c) temps de contact (d'après Alboudwarej et col. [8]).

2.1.2 Composition élémentaire

Les asphaltènes sont des composés hydrocarbonés constitués de (83 ± 3) %m de carbone et $(7,3 \pm 0,2)$ %m d'hydrogène. Le rapport H/C, proche de 1, est caractéristique de la présence de cycles aromatiques condensés. L'azote, l'oxygène et le soufre sont trois éléments présents en proportions non négligeables au sein des molécules d'asphaltènes. Pina et col. [120] citent de nombreuses analyses élémentaires d'asphaltènes d'origines variées, instruites dans la littérature (dont Speight et Moshopedis [144]). Le Tableau 2.1 récapitule ces données. La présence de métaux est également relevée, tels que le vanadium et le nickel, à quelques centaines de ppm [9].

Le solvant d'extraction n'est pas clairement discriminant sur le plan composition chimique. On peut cependant relever que le rapport H/C est plus faible lors d'une extraction au *n*-heptane, ce qui indique un degré d'aromaticité plus élevé. D'après Speight [12], les rapports N/C, O/C et S/C sont généralement plus élevés pour le procédé au *n*-heptane, ce qui signifie que ces hétéroéléments sont davantage présents dans la fraction asphalténique que dans les résines.

2.1.3 Masse et organisation moléculaire

Masse moléculaire La masse moléculaire des asphaltènes a longtemps été sujet à débat du fait de la grande dispersion des données expérimentales [98; 145]. Certes les asphaltènes sont des entités naturelles donc polydisperses, mais l'effet du solvant dans lequel ils sont étudiés et l'association des molécules influencent les mesures de masse moléculaire [4]. Avec le développement de techniques

TABLEAU 2.1 – Composition élémentaire et rapport atomique moyens des asphaltènes en fonction du solvant d'extraction employé (d'après le récapitulatif de Pina et col. [120]).

	Extraction au <i>n</i> -heptane			Extraction au <i>n</i> -pentane			
C	83	±	3	83	±	2	%m
H	7,3	±	0,2	7,9	±	0,2	%m
N	1,1	±	0,4	1,4	±	0,6	%m
O	2	±	1	2	±	1	%m
S	7	±	2	6	±	2	%m
H/C	1,06	±	0,05	1,15	±	0,05	%m

expérimentales de haute résolution et des traitements de données adaptés, un consensus s'est établi sur la masse moléculaire des molécules d'asphaltènes. Les monomères sont relativement petits et leur masse est de l'ordre de 750 g/mol, dans une gamme allant de à 500 à 1000 g/mol [107; 128]. Ces mesures sont faites à des concentrations très faibles (de l'ordre de 1 mg/L) par spectrométrie de masse à haute résolution (FT-ICR/MS) [121; 127] et par spectroscopie de fluorescence résolue en temps (TRFD) [61; 62].

Les propriétés d'agrégation, décrites en détail à la section 2.2.2, compliquent l'interprétation des résultats. En fonction de la technique employée, la sensibilité envers les petites masses ou les grandes masses est différente. À l'inverse de la spectrométrie de masse qui mesure la masse des monomères d'asphaltènes (liaisons covalentes), l'osmométrie à tension de vapeur (VPO) quant à elle rendra compte des masses de molécules et d'agrégats (liaisons non covalentes), tout comme les mesures de masses par diffusion de rayonnement. Les conditions expérimentales de solvant, de température, la sensibilité, la gamme de masses accessible, les moyennes, sont autant de paramètres qui rendent difficile la comparaison des résultats en absolu.

Structure moléculaire Deux structures moléculaires sont évoquées pour décrire les asphaltènes. L'analyse *a posteriori* des molécules obtenues après dégradation chimique et thermique d'asphaltènes a amené les auteurs à décrire un modèle "archipel" de molécules constituées de petites régions aromatiques (2-3 cycles) liées par des alcanes, contenant probablement des atomes de soufre [147]. Ce modèle, présenté Figure 2.3, a servi de base aux modélisations moléculaires de Murgich et col. [110]. Cependant, les artefacts liés à cette technique sont nombreux, près de 50% des résidus ne sont pas identifiés. D'autre part, le modèle de molécule proposé a un poids moléculaire de l'ordre de 6000 g/mol, ce qui est nettement supérieur à la masse moléculaire moyenne déterminée à l'heure actuelle.

En deuxième lieu, le modèle "continental", "apparenté à une main", a été proposé. Il décrit la molécule comme un large cœur composé de 7 cycles aromatiques condensés (la paume), avec de petites chaînes alkyles périphériques (les doigts). La Figure 2.4 représente les différentes structures moléculaires correspondantes. Ce modèle moléculaire demeure largement supporté dans la littérature notamment par les résultats de spectroscopie de fluorescence résolue en temps (TRFD) [106], et est en cohérence avec les petites masses moléculaires mesurées.

La taille, la structure et la forme de la molécule aura un impact majeur sur les propriétés des agrégats d'asphaltènes, sur l'état colloïdal de la solution et la solubilité des asphaltènes dans le brut. Ainsi, une molécule de type continental aura plus tendance à former des empilements de plans aromatiques, alors que le modèle archipel pourra se replier sur lui-même par interactions intramoléculaires pour former des macroagrégats globulaires 3D, qui pourront piéger du solvant. Selon Gawrys et col. [53], la

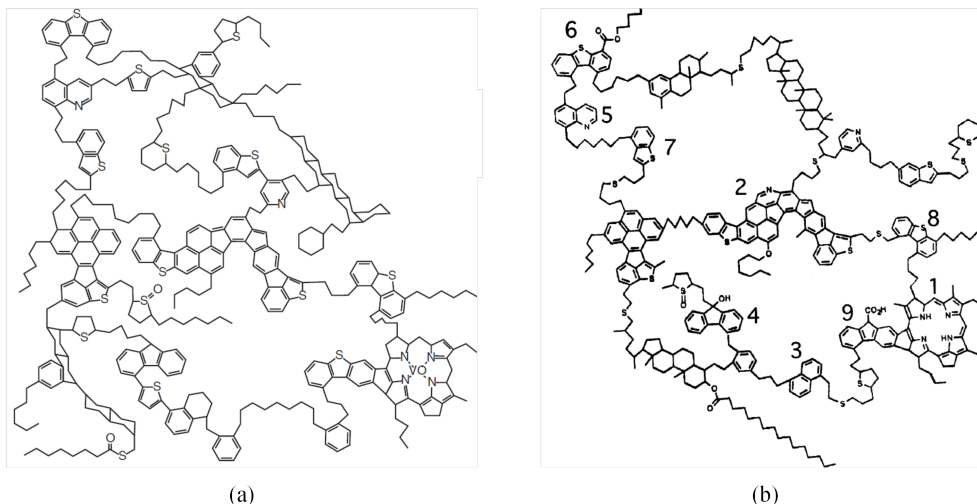


FIGURE 2.3 – Structures moléculaires de type "archipel" proposées pour les asphaltènes : (a) Strausz et col. [147], (b) Murgich et col. [110].

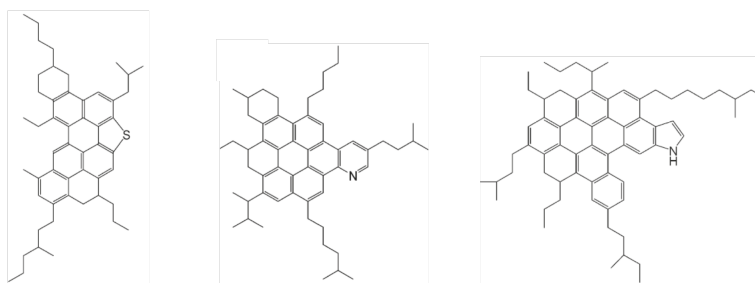


FIGURE 2.4 – Structures moléculaires de type "continental" proposées pour les asphaltènes [106].

structure fractale qu'ils observent validerait le modèle archipel.

Mullins et Groenzin [63; 106] montrent par fluorescence que seul le modèle continental est acceptable. En effet, une structure moléculaire type archipel, composée de quelques systèmes de 2 à 3 cycles isolés, n'est pas colorée, ce qui est en désaccord avec la noirceur des asphaltènes. D'autre part, le modèle continental est caractérisé par des faibles temps de rotation et des temps de rotation dépendants de la longueur d'onde émise par les cycles aromatiques. Le modèle archipel, constitué de petites régions aromatiques, serait caractéristique de grands temps de rotation, indépendants de la longueur d'onde émise, ce qui n'est pas observé pour les asphaltènes (Figure 2.5).

Le nombre de cycles aromatiques moyen fait également débat. Dans la molécule de type continental, Mullins et col. [106] en comptent 7. Durand et col. [42] indiquent que le nombre de cycles péri- ou cata-condensés est entre 5 et 10 mais le nombre total de cycles aromatiques dans la molécule est entre 35 et 75. Purcell et col. [124] ont caractérisé des asphaltènes hydroconvertis par FT-ICR/MS. Ils ont pu dessiner des structures moléculaires représentatives des résultats obtenus par spectrométrie de masse. Ces squelettes moléculaires, qui correspondraient au cœur de la molécule d'asphaltènes avant hydroconversion, sont composés de 10 cycles aromatiques. Cependant, l'hydroconversion peut également entraîner une réorganisation de la structure chimique par la formation de cycles aromatiques.

Les analyses par ^{13}C et ^1H RMN permettent, entre autres, de quantifier la proportion de carbone aromatique, aliphatique, ainsi que celles des CH_3 , CH_2 et CH aliphatiques, et la proportion des CH , CH substitués et C condensés des groupes moléculaires appartenant aux cycles aromatiques. Durand et col. [42] se sont servis de ces valeurs pour calculer des indices de substitution et de condensation

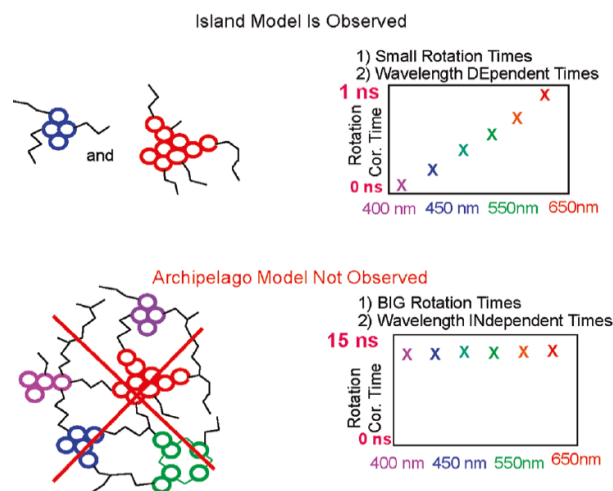


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de résultats TRFD qui seraient obtenus pour des molécules type "continental" et "archipel" (issu de Mullins et col. [63; 106]).

qui leur ont permis de comparer les structures chimiques d'asphaltènes d'origines variées. C'est ainsi qu'ils classent l'échantillon comme étant majoritairement continental (indice de condensation élevé) ou archipel (indice de substitution élevé). Toutefois, l'erreur systématique est relativement élevée et rend la méthode peu discriminante. Ici encore, on se heurte à la polydispersité chimique du système.

Coexistence des structures moléculaires Il est probable que ces deux structures moléculaires (archipel/continental) coexistent. Par une méthode de fractionnement complémentaire à la procédure de désasphaltage, Acevedo et col. [3; 64] montrent qu'il existe des asphaltènes plus ou moins solubles dans le toluène. Leur étude a abouti à deux modèles : sans le préciser dans leur article, le modèle structural décrit pour la fraction insoluble dans le toluène rappelle le modèle continental (rigide et plat), alors que le second, décrivant la fraction soluble dans le toluène, rappelle le modèle archipel (flexible). Selon leur protocole, en fonction de l'origine des asphaltènes extraits, entre 48 et 72% de la matière constitue la fraction insoluble dans le toluène. Leur vision consiste à décrire le système colloïdal comme une fraction d'asphaltènes insoluble, entourée par une couche d'asphaltènes de structure flexible, qui aide à la solubilisation des objets.

En conclusion, le modèle structural des molécules d'asphaltènes n'est pas parfaitement établi. Il est clair qu'une connaissance plus précise de ces différents types de modèles et une estimation de leur proportion au sein des solutions asphalténiques aideraient à mieux comprendre les mécanismes d'aggrégation des molécules.

Hétéroéléments Des études ont tenté de situer les hétéroéléments au sein de la molécule. Mullins et col. [101; 158] ont précisé, après des mesures par spectroscopie XANES, que l'azote et le soufre se trouvent sous forme aromatique, donc au cœur de la molécule. Barré et col. [19] ont quant à eux en mis en évidence, par analyse élémentaire, la réduction du nombre d'atomes de soufre et d'oxygène après hydrotraitement, en comparant des asphaltènes extraits d'un résidu sous vide et ceux extraits d'un produit hydrotraité à haute température. Cela signifie que ces éléments seraient présents, au moins en partie, dans les chaînes périphériques, coupées par la réaction à haute température [47]. L'azote par contre semble être réparti entre le cœur et la couronne. Il reste à définir ce qui se produit au cours de l'hydrotraitement, s'il n'y a pas de migration d'éléments et création de cycles aromatiques avec la réaction.

2.1.4 Les résines

En conditions réelles, les asphaltènes sont entourés de maltènes, constitués de résines, d'aromatiques et de saturés. Parmi les composés des maltènes, les résines ont un intérêt dans la caractérisation des asphaltènes et de leurs mécanismes d'agrégation. Le modèle de Pfeiffer et Saal [118] rend compte du rôle des résines sur la stabilisation des asphaltènes.

Tout comme les asphaltènes, les résines ont également fait l'objet de nombreuses études, seules ou en présence d'asphaltènes [5; 13; 38; 57; 81; 105; 137; 161; 170]. Selon la procédure de fractionnement SARA, les résines sont extraites par chromatographie liquide sur colonne dans un mélange de dichlorométhane, méthanol et toluène, ou par extraction à l'acétone/éthanol après adsorption sur gel de silice [102]. Une fois extraites, les résines se présentent sous la forme d'une pâte noire.

Les résidus de distillation sont considérés comme un continuum chimique caractérisé par une augmentation progressive de la polarité des saturés jusqu'aux asphaltènes, les résines constituant le composé de polarité intermédiaire entre les asphaltènes et les aromatiques. Par ailleurs, les résines co-précipitent avec les asphaltènes lors d'une extraction avec un alcane léger, et sont solubilisées dans les maltènes lors d'une extraction avec un alcane lourd. La séparation de ce continuum peut donc également être réalisée par un fractionnement en cascade par le biais d'alcane de plus en plus longs [50].

L'analyse élémentaire des résines montre que le rapport H/C est plus élevé que celui des asphaltènes. On recense un rapport H/C moyen de $1,5 \pm 0,1$ [5; 10; 81], les résines sont donc plus hydrogénées que les asphaltènes. Par ^1H RMN, Koots et col. [81] apparentent la structure moléculaire des résines à celle des asphaltènes, avec un noyau aromatique plus petit, qui porterait moins de substituants mais des chaînes alkyles plus longues. Ces molécules contiennent également moins d'hétéroéléments. Les masses moléculaires reportées pour les résines sont sensiblement inférieures à celles des asphaltènes. Par VPO et par fluorescence, des masses comprises entre 300 et 900 g/mol sont reportées pour des résines de différentes origines [57; 81; 120], avec une valeur moyenne de 700 g/mol. Comme pour les asphaltènes, une molécule moyenne de ces résines a été estimée. Murgich et col. [111] ont abouti aux deux molécules de la Figure 2.6 par modélisation moléculaire.

Les molécules de résines sont plus légères que celles des asphaltènes, leur masse volumique de $1,0 \text{ g/cm}^3$ le traduit également. Par leur cœur aromatique plus petit, elles sont également moins noires : leur indice de réfraction est de 1,60, inférieur à celui des asphaltènes, proche de 1,7.

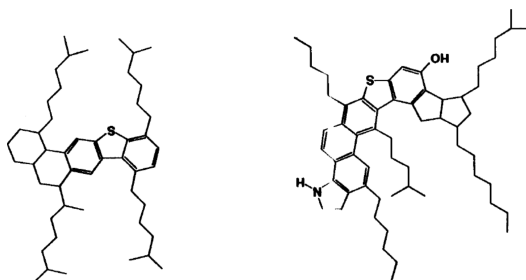


FIGURE 2.6 – Structure moléculaire des résines [111].

2.2 Les asphaltènes en solvant modèle

La littérature abondante au sujet des asphaltènes en solvant modèle nous oblige à sélectionner les informations qui seront pertinentes pour la suite de l'étude. Il apparaît au travers des publications que la technique de diffusion de rayonnements aux petits angles est largement employée pour décrire les asphaltènes en solvant modèle. Le signal de diffusion provoqué par les asphaltènes est interprété selon deux courants de pensée. L'un considère une approche colloïdale "thermodynamique", l'autre une approche colloïdale "cinétique". Nous présentons ces deux visions, pour ensuite développer l'approche colloïdale cinétique, qui sera justifiée et appliquée au cours de cette étude. Divers degrés d'agrégation des molécules d'asphaltènes sont observés, sur un domaine de taille étendu. La polydispersité des asphaltènes est donc une propriété importante dans leur caractérisation. Les propriétés de stabilité, conférées par la qualité du milieu dispersant, sont abordées, de même que les propriétés rhéologiques. On relève également de nombreuses études de l'effet de la température sur les caractéristiques de taille des asphaltènes.

2.2.1 Approche colloïdale "thermodynamique"

L'approche colloïdale "thermodynamique" du système est supportée par Sirota [138; 139]. Selon cette approche, les asphaltènes ne sont pas considérés comme une phase dispersée dans le solvant, mais sous forme de molécules dissociées et solubilisées. Les intensités diffusées mesurées par les techniques de diffusion de rayonnements (SAXS, SANS) sont interprétées en termes de fluctuations temporelles de densité qui traduisent l'approche d'un point de transition. Les dimensions déterminées sont associées à des longueurs de corrélation. Les molécules s'associent, d'où ces échelles de taille caractéristiques, mais le temps de vie des agrégats très court permet d'appliquer la théorie des solutions et notamment de décrire la dépendance de la viscosité à la température.

Cette approche est en opposition à l'approche colloïdale "cinétique", plus généralement développée pour les asphaltènes en solution. Toutefois, la remise en cause des postulats de la littérature dans le domaine des asphaltènes est nécessaire et l'approche thermodynamique permet une reconsidération du système. En revanche, cette approche est réfutée par les diverses séparations physiques mises en œuvre (filtration [93], centrifugation [49; 104], diffusion membranaire [40]) qui suggèrent la présence de matière agrégée dont le temps de vie des agrégats est long.

2.2.2 Comportements d'agrégation

Une solution colloïdale est constituée de particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 μm , dispersées dans un milieu liquide et soumises au mouvement brownien. Dans un tel système, le champ de force gravitationnelle est négligeable devant les forces intermoléculaires. Selon l'approche colloïdale "cinétique", les solutions d'asphaltènes sont faites de particules agrégées selon des mécanismes observés sur plusieurs échelles de taille. Dans la pratique, il s'avère difficile d'accéder aux monomères seuls en solution.

2.2.2.1 Agrégation primaire : les nanoagrégats

Mise en évidence des nanoagrégats Les mesures de masses moléculaires à l'aide de techniques très sensibles, notamment la FT-ICR/MS, sont mises en œuvre à dilution quasi-infinie. Les grandes masses rapportées dans la littérature par diverses techniques pour des concentrations plus élevées montrent que l'association des molécules d'asphaltènes apparaît avec l'augmentation de la concentration [145]. L'existence d'une structure agrégée est mise en évidence en mesurant les propriétés de

la solution en fonction de la concentration, notamment la variation du signal de l'hydrogène avec la concentration, par ^1H RMN (Figure 2.7 [88]). Les résultats, la plupart très récents, sont résumés dans le Tableau 2.2. En référence à la concentration micellaire critique (CMC) des systèmes tensioactifs, c'est une CNAC (Critical Nano-Aggregate Concentration) qui est décrite. Zeng et col. [169] ainsi que Mullins [106] font un état de l'art complet sur la question. La CNAC se situe entre 50 et 200 mg/L.

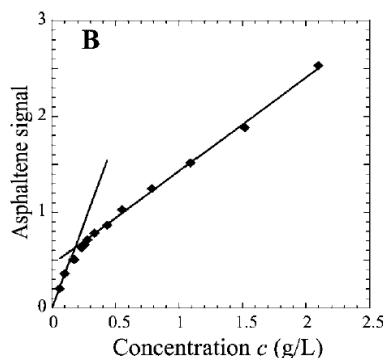


FIGURE 2.7 – Signal de ^1H RMN en fonction de la concentration d'asphaltènes. La réduction de pente à 200 mg/L est due à la diminution de la vitesse de rotation du nanoagrégat comparée à celle de la molécule (issu de Lisitza et col. [88]).

Le terme "critique" dans l'acronyme CMC fait habituellement référence à un changement de phase brutal. En ce qui concerne les asphaltènes, les résultats montrent que l'agrégation primaire, formation de dimères, trimères et plus, se produit sur une gamme de concentration étendue, cet événement n'étant pas brutal au sein de la solution. C'est la raison pour laquelle Mullins [106] ne définit pas la CNAC comme étant le début de l'agrégation, mais plutôt comme étant la concentration à laquelle les monomères cessent de s'empiler, où l'agrégation primaire prend fin.

Dimensions Le Tableau 2.3 montre que de nombreuses techniques ont permis de dimensionner ce nanoagrégat, de manière directe ou indirecte, par l'emploi de modèles. Pour calculer ces dimensions, sa forme est supposée sphérique. Il faut noter qu'aucune donnée dans la littérature n'apporte d'information sur sa forme, en milieu solvant.

En se basant sur la masse moléculaire d'une molécule d'asphaltènes (500-1000 g/mol) et en considérant entre 5 et 8 molécules associées [51; 169], le nanoagrégat aurait une masse moléculaire entre 3000 et 8000 g/mol.

Organisation structurale L'empilement des plans aromatiques a été observé par diffraction de rayons X (DRX) sur asphaltènes secs [163], et comparé à l'empilement des plans de graphite. La présence de chaînes aliphatiques est décrite en comparant une région du spectre à celui du polyéthylène. Ces travaux ont été largement exploités et reproduits [11; 39; 151; 163]. Les spectres de DRX d'asphaltènes permettent de déterminer des paramètres géométriques, tels que la hauteur d'empilement et la distance qui sépare deux feuillets. Les valeurs reportées pour la hauteur d'empilement sont voisines de 20 ± 5 Å, et la distance entre deux feuillets est sensiblement de 3,5 Å, proche de l'espacement de 3,354 Å entre des plans graphitiques [6]. Le nombre d'empilements calculé est compris entre 5 et 8. Ces données, extraites d'analyse de poudre d'asphaltènes, sont souvent comparées à l'existence de nanoagrégats observée en solution. Cependant, l'analyse quantitative des spectres DRX est à modérer, car le traitement par décomposition des spectres implique la prise en compte d'une ligne de base difficile à évaluer [11].

TABLEAU 2.2 – *Récapitulatif des données de la littérature sur la CNAC d'asphaltènes.*

CNAC	Propriété mesurée	Technique employée	Références
50 mg/L	Absorbance, Fluorescence	UV-vis	[55]
50 mg/L	Sédimentation	Centrifugation	[104]
48-164 mg/L	Vitesse d'ultrasons	Ultrasons haute résolution	[14]
120 mg/L	Conductivité électrique (AC)	Conductivité	[137]
69-130 mg/L	Conductivité électrique (AC)	Impédance	[56; 132; 169]
200 mg/L	Signal de l'hydrogène	^1H RMN	[88]
300-800 mg/L	Densité de la couche adsorbée	QCM-D	[1]

TABLEAU 2.3 – *Récapitulatif des données de la littérature sur le rayon hydrodynamique du nanoagrégat d'asphaltènes (équivalent sphérique).*

R_H	Propriété	Dimension mesurée	Technique employée	Références
8–10 Å	Loi d'Archimède	$V = 1,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$	Gradient gravitationnel	[22; 73]
	Densité optique		Densité optique	
13 Å	Vitesse de sédimentation	$v = 4,75 \times 10^{-8} \text{ m/s}$	Ultracentrifugation	[104]
10–18 Å	Coefficient de diffusion calculé par conductivité	$D_f = (2,4-4) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	Impédance	[56; 132]
16 Å	Coefficient de diffusion	$D_f = 2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	^1H RMN DOSY	[43]
36 Å	Coefficient de diffusion	$D_f = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	^1H RMN DOSY	[88]
13–28 Å	Coefficient de diffusion apparent	$D_f = (1,4-3) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	QCM-D	[1]

Origine de la nanoagrégation L'agrégation primaire est décrite par l'auto-association par empilement des molécules d'asphaltènes, suite aux observations par diffraction de rayons X de la poudre d'asphaltènes. Les forces à l'origine de cet empilement sont des interactions relativement fortes de transfert de charges. En effet, si l'agrégation primaire était dirigée par des interactions faibles telles que les forces de van der Waals, les agrégats en solution coexisteraient avec une concentration non négligeable de monomères libres [122]. De plus, comme l'ont montré Espinat et col. [45], l'augmentation de la température de l'échantillon ne permet pas d'atteindre l'état de monomère. Ce sont donc majoritairement des liaisons relativement fortes, soit les liaisons hydrogène et les liaisons π qui sont responsables de cette auto-association [72; 149].

Limite en taille Si on met en relation l'empilement aromatique observé en milieu sec et les dimensions finies des nanoagrégats observées en solution, la raison de la limite en taille n'est pas évidente. Pourquoi l'empilement s'arrête à une dimension donnée ? Cette réalité est expliquée par la présence des chaînes aliphatiques périphériques aux cœurs aromatiques qui provoquent un encombrement stérique et empêchent l'association de futures molécules [14; 29; 35]. La création d'un nouveau nanoagrégat est plus favorable énergétiquement.

Modélisation moléculaire La modélisation moléculaire permet, parallèlement à l'expérimentation, de simuler l'effet de la structure et de la composition chimique des molécules sur leur comportement. La difficulté de la simulation demeure dans le choix d'une molécule probable, car on ne connaît pas précisément la structure moléculaire des asphaltènes. De nombreux travaux sont présentés à partir de molécules choisies (généralement de type continental), *in vacuo* (sous vide) [109; 111] (Figure 2.8) ou en présence de divers solvants [129]. Une revue complète de la littérature est faite par Headen et col. [68].

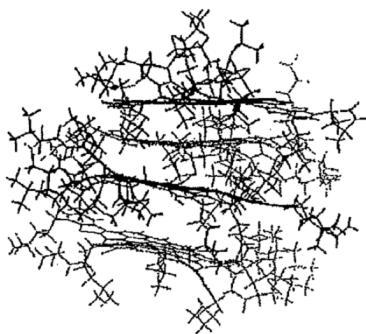


FIGURE 2.8 – Agrégat de molécules d'asphaltènes type continental obtenu par simulation moléculaire *in vacuo* (issu de Murgich [109]).

Parmi les travaux récents, on peut citer ceux de Boek et col. [23; 68], qui concluent par *quantitative molecular representation* (QMR) que la conformation moléculaire optimisée est celle de type continental avec $M_W=500-2000$ g/mol. La méthode de simulation par dynamique moléculaire à partir de la molécule optimisée montre la présence de dimères et de trimères aussi bien dans le toluène que dans le *n*-heptane, sous la configuration d'empilements aromatiques parallèles (Figure 2.9). Ces agrégats se forment et se dissocient pour se former ailleurs. Leur temps de vie ne serait pas grand, mais plus grand dans le *n*-heptane que dans le toluène. L'existence d'une nanoagrégation est mise à l'évidence par ces travaux. Une énergie de formation de dimères est calculée entre -6,6 et -12,1 kJ/mol.

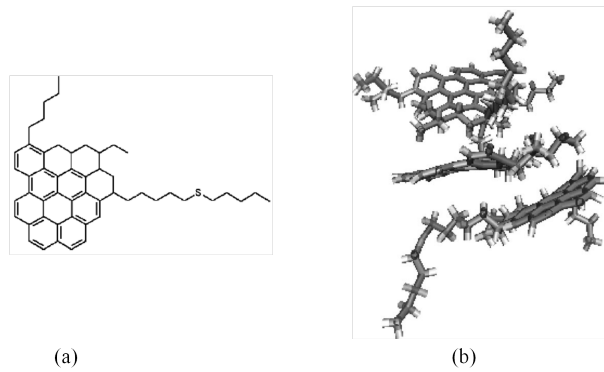


FIGURE 2.9 – (a) Molécule optimisée par QMR, $M_W=750$ g/mol (issu de Boek et col. [23]); (b) Résultat de dynamique moléculaire de l'agrégation de molécules de type (a) (issu de Headen et col. [68]).

2.2.2.2 Agrégation secondaire : les clusters

Les mesures de tailles et de masses d'asphaltènes faites par des techniques de diffusion de rayonnements (SAXS et SANS) mettent en valeur des dimensions plus larges que celles décrites pour les nanoagrégats. Ces techniques spécifiques ont l'avantage d'étudier le système sur une gamme étendue d'échelles de taille. D'autres techniques telles que l'osmométrie à tension de vapeur (VPO) et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) mesurent des masses moléculaires élevées, révélant l'agrégation des molécules d'asphaltènes.

Mise en évidence des clusters La présence de clusters est identifiée par SAXS et SANS aux plus faibles concentrations mesurées (10 g/L [20]) et jusqu'à des concentrations élevées (150 g/L [45]). Ces techniques ne mettent pas en évidence de concentration critique d'apparition de ces clusters. En revanche, les travaux de Goual et col. [58] montrent par des mesures de conductivité qu'il existe deux transitions, l'une vers 150 mg/L indiquant la CNAC, l'autre vers 2000 mg/L correspondant à la concentration de formation des clusters (Figure 2.10).

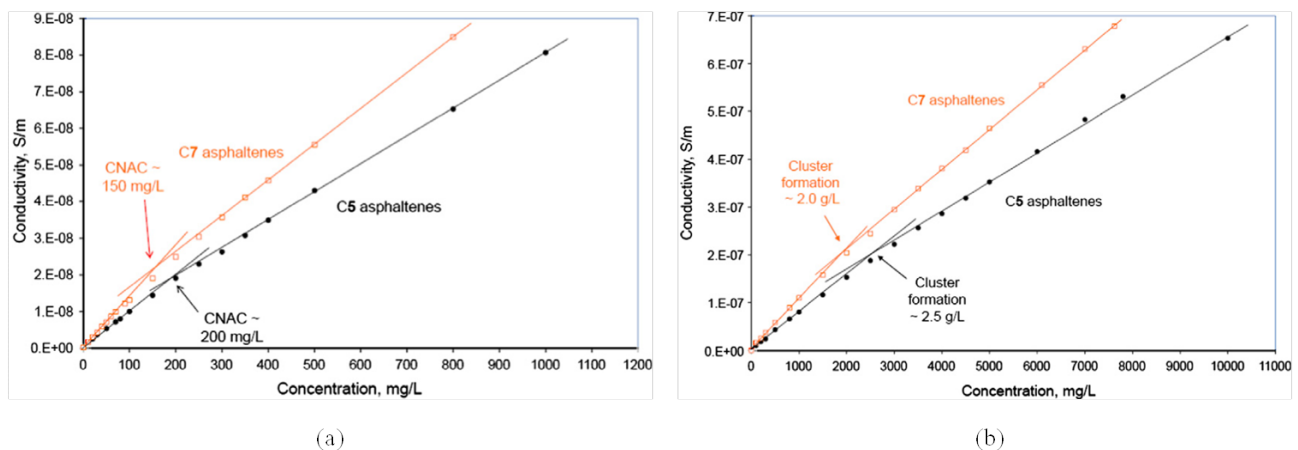


FIGURE 2.10 – Conductivité d'une solution d'asphaltènes en fonction de la concentration : (a) entre 0 et 10^3 mg/L, mettant en évidence la concentration de nanoagrégation (CNAC); (b) entre 0 et 10^4 mg/L, mettant en évidence la concentration de formation des clusters (issu de Goual et col. [58]).

Les travaux de Dechaine et col. [40] montrent par diffusion membranaire la coexistence d'entités à l'état moléculaire et de particules colloïdales de taille 50-90 Å dont la durée de vie est longue, pour des asphaltènes dans du toluène à 0,1 et 1 g/L. Les proportions de molécules libres et de molécules

agrégées restent à être déterminées. Pour l'analyse des données SAXS et SANS, et notamment pour le calcul des masses moléculaires, toutes les molécules d'asphaltènes sont considérées agrégées.

Ces clusters ne sont pas mis en évidence par les techniques telles que la ^1H RMN à gradient de champ pulsé. Ceci s'expliquerait par le fait que les protons présents dans les gros agrégats relaxent plus vite au cours de la séquence d'aimantation, leurs temps de relaxation T_1 et T_2 étant trop courts. Cette technique ne serait donc pas sensible aux gros agrégats, et ne caractériserait qu'une partie du système.

Dimensions Par SAXS et SANS, les rayons de giration moyens obtenus en bon solvant (toluène) à température ambiante sont compris entre 50 et 100 Å et les masses correspondantes sont comprises entre 0,5 et 2×10^5 g/mol [20; 50; 54; 131]. L'ultrafiltration de solutions d'asphaltènes indique que la taille des clusters serait inférieure à 300 Å [106]. La VPO rapporte également des masses révélant un certain degré d'agrégation. Les masses moyennes mesurées sont de $(2 - 4) \times 10^3$ g/mol [2; 65], soit près de deux ordres de grandeur inférieures à celles indiquées par SAXS et SANS. La SEC caractérise généralement des profils bimodaux comme ceux de la Figure 2.11 [93; 100], centrés en 2×10^3 g/mol- et 10×10^3 g/mol-(équivalents polystyrène). Il faut noter que des effets parasites sont rencontrés au cours d'une séparation par SEC, liés à l'adsorption des composés sur les colonnes pouvant fausser l'analyse.

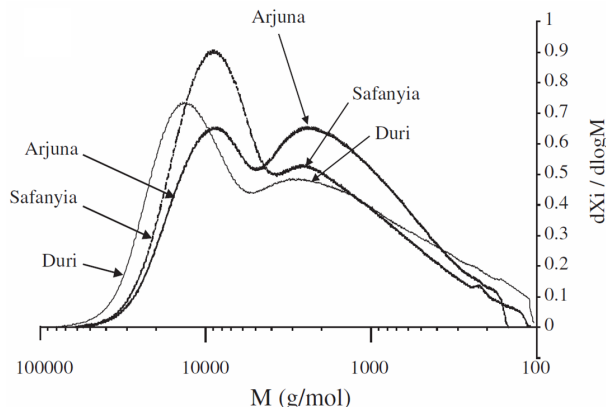


FIGURE 2.11 – Profils SEC d'asphaltènes de diverses sources, dans du tétrahydrofurane à 40°C. L'échelle de masse est en "équivalent polystyrène" (issu de Merdrignac et col. [100]).

Organisation structurale Plusieurs modèles ont été proposés pour déterminer la forme des clusters, en se basant sur le comportement des spectres de diffusion. Ces agrégats sont décrits comme des cylindres [153], des cylindres oblates [54], des ellipsoïdes [150], mais le modèle le plus généralement employé est celui des sphères [136; 160]. Cependant, la polydispersité de ce type de système étant importante [49], plusieurs modèles peuvent aboutir à une même allure de spectre. Le caractère fractal de l'agrégation, évoqué par Fenistein et col. [50], a été démontré par Barré et col. [20] en couplant des mesures de viscosité et de diffusion. Les lois d'invariance d'échelle de type $[\eta] \propto M^\alpha$, $M_W \propto R_g^D$ et $A_2 \propto M_W^\beta$, où α et β sont reliés à la dimension fractale D , ont été établies. Une dimension fractale commune est mesurée : $D=2,1$. L'idée de la présence d'agrégats fractals pour des asphaltènes en solution rassemble aujourd'hui la majorité des auteurs. La réussite dans l'interprétation des spectres de diffusion réside certainement dans le couplage des techniques et des conditions expérimentales.

Origine de l'agrégation L'origine de la formation de ces clusters reste aujourd'hui le point sensible dans la compréhension des mécanismes d'agrégation des asphaltènes, et peu d'études traitent de ce

sujet. Les forces de van der Waals, omniprésentes en solution, seraient à l'origine de l'agrégation des nanoagrégats. Du fait de l'effet non négligeable de la température sur la taille des clusters [45], des liaisons faibles seraient responsables de cette agrégation secondaire.

Ravey et Espinat [125] ont mis en relation la teneur en hétéroéléments (N+O+S) des asphaltènes et leur masse moléculaire mesurée par SANS, pour des asphaltènes issus de différents bruts. Ils montrent que la masse augmente lorsque la teneur en hétéroéléments croît. Ces travaux sont mis en relation à ceux de Maruska et Rao [94] qui montrent une relation identique entre la teneur en hétéroéléments et la constante diélectrique. D'après ces résultats, Ravey et Espinat suggèrent que l'agrégation est provoquée par la présence d'hétéroéléments, donnant naissance à des dipôles au sein des molécules d'asphaltènes.

Dynamique des agrégats Les propriétés diffusionnelles des clusters ne sont pas abordées dans la littérature. Seuls des travaux récents présentés par Dechaine et col. [40] font usage de la diffusion membranaire pour montrer qu'il existe une quantité significative d'agrégats d'asphaltènes ne diffusant pas au travers de membranes dont la taille de pores est de 5 nm. Cela prouve la longue durée de vie des clusters.

2.2.2.3 Organisation hiérarchisée de l'agrégation

Le schéma de la Figure 2.12 résume cette revue de littérature sur les comportements d'agrégation des asphaltènes. Historiquement, ce schéma d'organisation a été conceptualisé par Yen [162] en regroupant toutes les tailles mesurées de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. Il a ouvert la voie à des interprétations plus fines des différentes échelles d'observation. Cela met en évidence la polydispersité des asphaltènes et soulève la question sur la proportion de molécules, nanoagrégats et clusters présents en solution.

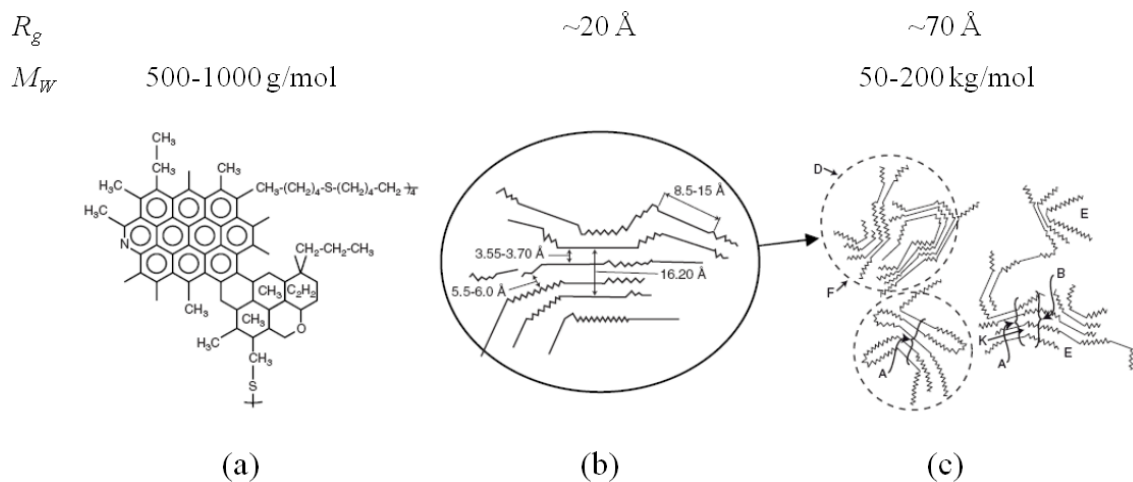


FIGURE 2.12 – Mécanismes d'agrégation hiérarchisés des asphaltènes. Schéma résumant les données de la littérature. (a) Molécule; (b) nanoagrégat; (c) cluster.

2.2.3 Polydispersité

Par définition, les asphaltènes, correspondant à la partie du résidu pétrolier non soluble dans un alcane, constituent un matériau hétérogène en composition chimique et polydisperse en taille d'agrégats. L'identification et la quantification de cette polydispersité sont recherchées pour mieux

appréhender les propriétés physico-chimiques des solutions d'asphaltènes, dépendantes de la taille des agrégats.

Pour caractériser la polydispersité des solutions d'asphaltènes, un fractionnement est nécessaire. La séparation par précipitation sélective [93], l'ultracentrifugation [49], la nanofiltration [93; 171], la diffusion membranaire [40], la chromatographie d'exclusion stérique préparative, sont autant de techniques pour obtenir des fractions de polydispersité ou d'hétérogénéité réduites.

Peu d'études s'attachent à la quantification de la polydispersité. On peut citer les travaux de Fenistein et col. [49] qui ont permis d'obtenir une séparation agrémentée d'un bilan matière et d'une détermination des tailles et des masses d'agrégats absolues dans chaque fraction, par SAXS. Des tailles allant de 33 Å à 252 Å ont été mesurées, pour des masses d'agrégats de $2,4 \times 10^4$ g/mol à $1,56 \times 10^6$ g/mol. La modélisation de la loi de distribution, supposée en loi de puissance ($N(M_W) \propto M_W^{-\tau}$), permet d'estimer le paramètre τ .

L'effet de la taille des agrégats sur la réactivité des charges a été identifié par Marques et col. [92]. En séparant les asphaltènes d'une solution par nanofiltration en une fraction faite de petits agrégats (33 Å et $2,3 \times 10^4$ g/mol selon l'analyse SAXS) et une fraction faite de gros agrégats (158 Å et $5,6 \times 10^5$ g/mol selon l'analyse SAXS), ils ont montré que les gros agrégats sont plus difficiles à convertir que les petits agrégats, lors d'un procédé d'hydrotraitement catalytique. Les propriétés diffusionnelles peu favorables des gros agrégats constituent un frein majeur à une bonne conversion des asphaltènes.

La polydispersité vient également de l'origine géographique du brut dont les asphaltènes sont issus. Ceci est illustré notamment par la Figure 2.11 où les profils SEC pour trois asphaltènes de différentes origines varient [100]. La variabilité des asphaltènes selon leur origine est également mise en évidence par Espinat et col. [46] ainsi que par Tanaka et col. [150], pour ne citer qu'eux. L'analyse élémentaire varie par le rapport H/C et par leur teneur en hétéroéléments. Ces éléments conditionnent les différences de masses moléculaires et sont à prendre en compte dans la comparaison des résultats expérimentaux.

2.2.4 Stabilité

La stabilité des solutions d'asphaltènes, au travers de diagrammes de phase, peut être traitée par la théorie de Flory-Huggins, généralement appliquée aux polymères et traitant de la stabilité des grosses molécules dans solvant. L'enthalpie libre de mélange s'écrit

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT (n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + n_0 \phi_1 \chi) \quad (2.1)$$

où n représente le nombre de moles, ϕ est la fraction volumique et les indices 0 et 1 correspondent au solvant et aux particules respectivement. Cette expression fait intervenir le paramètre d'interaction χ qui s'exprime en fonction des paramètres de solubilité δ décrits par Hildebrand et Scott [28; 71] :

$$\chi = \frac{v_m}{RT} (\delta_1 - \delta_0)^2 \quad (2.2)$$

δ prend en compte l'énergie de cohésion du système, et est divisée en trois termes par Hansen [21] : la force de dispersion (δ_d), la force polaire (δ_p) et les liaisons hydrogène (δ_h) :

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.3)$$

Par ailleurs, le bilan des forces toujours présentes en solution (les forces attractives de van der Waals, les forces électrostatiques et les forces de répulsion stérique [74]) peut se faire par l'intermédiaire

de la constante diélectrique (ou permittivité) du milieu. Lorsque la constante diélectrique du solvant est intermédiaire entre celles des deux corps en interaction, les forces dispersives sont répulsives. Par contre, l'interaction entre deux corps de même constante diélectrique sera toujours attractive.

Dans le cas de molécules non polaires, la constante diélectrique d'un milieu, ϵ_r , peut se mesurer par l'intermédiaire de l'indice de réfraction n car $\epsilon_r = n^2$ [96]. Souvent, les forces de dispersion étant prépondérantes, les composantes polaires et liaisons hydrogène sont négligées. Le paramètre de solubilité est alors déduit de la mesure de l'indice de réfraction n du milieu par l'équation de Lorentz-Lorenz, ou de Clausius-Mossotti, introduisant la polarisabilité α du milieu :

$$\delta = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \propto \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.4)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. On peut ainsi évaluer le pouvoir dispersant d'un solvant pour les asphaltènes en comparant leurs paramètres de solubilité. Par contre, pour des molécules polaires, $\epsilon_r > n^2$. La relation de Clausius-Mossotti n'est plus valable [57], la constante diélectrique doit être mesurée indépendamment.

L'expérience montre que, lorsqu'on étudie la stabilité des solutions d'asphaltènes, la nature du solvant est largement responsable du comportement du système. Moschopedis et col. [103] ont montré que la masse moléculaire des asphaltènes (par VPO) est d'autant plus faible que la constante diélectrique du solvant est élevée.

Goual et Firoozabadi [57] ont montré au travers de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique, par des mesures de capacité électrique, que la relation $\epsilon_r = n^2$ n'est pas valable. On a toujours $\epsilon_r \gg n^2$, et l'écart est d'autant plus marqué que les asphaltènes proviennent d'un brut à haute teneur en asphaltènes (Tableau 2.4). Pour les résines, l'écart est moins important, et pour les maltènes, la relation $\epsilon_r = n^2$ est valable. À partir d'un modèle, avec une hypothèse de la masse des molécules, ils calculent le moment dipolaire de chaque espèce et montrent que le moment dipolaire des asphaltènes est entre 3 et 7 D, et celui des résines autour de 3 D. Les asphaltènes sont d'autant plus polaires que l'indice de l'alcane précipitant est grand ($nC_5 \rightarrow nC_{10}$). Dans le calcul du paramètre de solubilité, la composante polaire δ_p est à prendre en compte.

TABLEAU 2.4 – Constante diélectrique et indice de réfraction d'asphaltènes, de résines et de bruts de deux origines (teneur en AC5), à 20°C (d'après Goual et Firoozabadi [57]).

	Brut H (19,8% <i>m</i>)			Brut B (0,3% <i>m</i>)		
	AC5	Résines	Maltènes	AC5	Résines	Maltènes
n	1,647	1,576	1,527	1,650	1,606	1,472
n^2	2,7	2,5	2,3	2,7	2,6	2,2
ϵ_r	16,2	3,9	2,6	5,5	4,7	2,1

Maruska et Rao [94] ont mis en évidence la relation proportionnelle existante entre la constante diélectrique des asphaltènes et leur teneur en hétéroéléments (N+O). La présence de structures locales d'atomes d'azote ou d'oxygène donnerait naissance à des dipôles plus ou moins nombreux suivant la concentration des différents éléments. Les interactions entre ces dipôles feraient partie des forces attractives entrant en jeu dans le bilan des forces liées à la stabilité colloïdale.

Khulbe et col. [77] ont étudié les propriétés paramagnétiques des solutions d'asphaltènes dans des solvants de polarité différente. Leurs observations rapportent que les asphaltènes n'ont pas tendance à s'associer dans les solvants polaires, ainsi leur masse moléculaire est plus faible que dans les solvants

apolaires. Gateau et col. [52] se sont également penchés sur l'effet de la composante polaire du solvant. Une augmentation de la composante polaire du solvant entraîne une réduction de la viscosité du brut dilué (Figure 2.13).

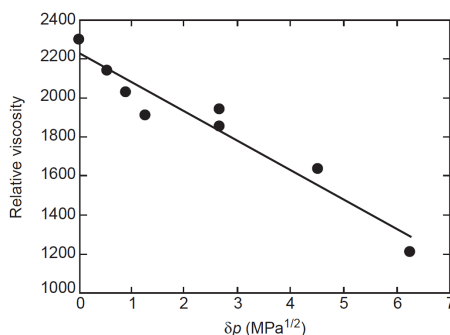


FIGURE 2.13 – Évolution de la viscosité relative d'un brut avec la composante polaire du mélange de solvants introduit dans le brut (sur la base du nonane) (issu de Gateau et col. [52]).

Ces études montrent qu'au-delà de la composante dispersive du solvant, la composante polaire est aussi responsable de la stabilité colloïdale des asphaltènes en solution. Ainsi, deux solvants de composantes dispersives équivalentes induiront des comportements d'asphaltènes différents si leur constante diélectrique est différente. L'indice de réfraction ne permet donc pas à lui seul de prédire la stabilité du système à l'état colloïdal. Par exemple, le tétrahydrofurane (THF) est un excellent solvant pour les asphaltènes, mais possède un indice de réfraction faible de 1,407, plus faible que celui du toluène ($n=1,496$) et proche de celui du n -heptane ($n = 1,388$), connu pour être un solvant précipitant les asphaltènes. L'indice de réfraction des asphaltènes C7 est autour de 1,7. Par contre, le moment dipolaire du THF est élevé (1,75 D) alors que celui du toluène est très faible (0,37 D). Le THF disperse les asphaltènes très polaires (hydrotraités) alors que le toluène ne remplit pas ce rôle.

De multiples études traitent de la précipitation des asphaltènes en présence de mauvais solvant, appelée floculation. Elle apparaît lorsque la différence entre les paramètres de solubilité des asphaltènes et du solvant est grande. Au cours de l'ajout de mauvais solvant, par exemple le n -heptane, la taille des agrégats augmente [50] puis, la concentration seuil atteinte, les asphaltènes précipitent. Ce mécanisme d'agrégation est étudié selon les deux cas limites d'agrégation : RLA (mécanisme limité par la réaction) et DLA (mécanisme limité par la diffusion). Yudin et col. [31; 32; 165–167] ont montré par diffusion dynamique de la lumière (DLS) que le type d'agrégation dépend de la concentration en asphaltènes (Figure 2.14).

Dans le but de comprendre l'origine de l'agrégation des asphaltènes, Murgich et col. [108] ainsi que Gray et col. [59] font une revue exhaustive des toutes les forces pouvant jouer un rôle dans ces mécanismes. On recense ces quatre forces :

- Forces de van der Waals : Les forces de van der Waals sont omniprésentes dans les milieux dispersés, même entre molécules non chargées (forces de London). D'origine électrostatique elles sont de faible intensité et opèrent tant à courte distance (0,3-0,8 nm) qu'à longue distance (>10 nm). Elles produisent, en moyenne, une force totale d'attraction intermoléculaire responsable de la cohésion de la matière dans les milieux condensés.
- Liaisons hydrogène : Les liaisons hydrogène sont largement évoquées pour expliquer l'auto-association des molécules d'asphaltènes [114; 149]. Elles impliquent l'interaction entre un atome d'hydrogène

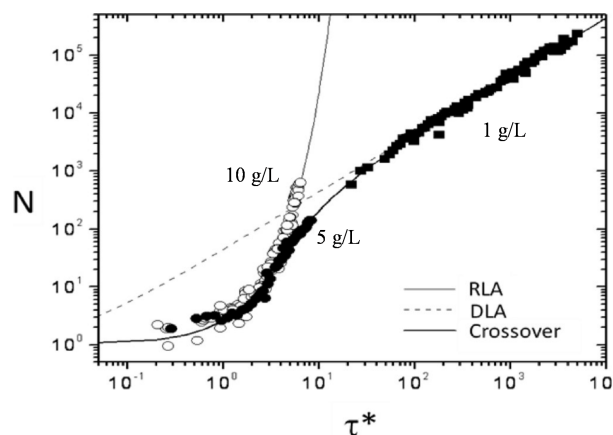


FIGURE 2.14 – Cinétique d'agrégation étudiée par DLS pour des solutions d'asphaltènes à trois concentrations différentes dans un mélange *n*-heptane/toluène proche du seuil de floculation (issu de Yudin et Anisimov [167]).

H, attaché à un atome fortement électronégatif, et un atome voisin très électropositif. Aucun transfert de charge n'est effectué, seuls des relocalisations ou réarrangements se produisent, dus aux effets de polarisation ou d'induction. La liaison hydrogène est très dépendante de l'orientation, donc l'angle d'approche doit être adapté pour une interaction forte. Cette liaison est sensible à la température, le lien se brisant à des températures modérées. Une énergie entre -6 et -12 kJ/mol est nécessaire pour la formation de liaisons H. La présence d'hétéroéléments dans les molécules d'asphaltènes sera favorable aux liaisons hydrogène, alors que les hautes températures des procédés d'hydrotraitement les détruiront, et pourront également détruire les liaisons covalentes si elles sont très élevées.

- Interactions acide-base : les composants acides, tels que les groupes carboxyliques, peuvent interagir avec les groupements basiques pour former des conjugués. L'interaction acide-base est une des forces d'interaction les plus fortes.
- Liaisons π et σ : Les termes "liaisons π " et "liaisons σ " sont très employés pour décrire l'empilement des plans aromatiques des molécules d'asphaltènes [11; 36; 114; 151; 159; 163]. Ce type d'interaction représente des liaisons entre deux atomes par recouvrement d'orbitales, latéral (liaisons π) ou axial (liaisons σ). Théoriquement, une liaison π est moins forte qu'une liaison σ . Cependant le concept d'orbital n'est pas observable physiquement comme le décrit la physique quantique. Ce sont des constructions mathématiques qui amènent à la description des distributions de charges et n'ont pas d'existence physique [108]. En réalité, cette dénomination inclut toutes les différentes forces d'interaction moléculaires connues [79].

2.2.5 Effet des résines

L'effet des résines sur l'agrégation des asphaltènes est un sujet controversé. Une description complète du rôle des résines dans le pétrole est faite par Andersen et Speight [13]. Historiquement, les résines ont été affiliées à la stabilisation des asphaltènes dans le brut par un mécanisme de peptisation au cours duquel les molécules de résines s'adsorbent à la périphérie des asphaltènes. Ce concept, développé par Nellensteyn [113] et complété par Pfeiffer et Saal [118], décrit le brut pétrolier comme un continuum au sein duquel il existe une transition, représentée par les résines, entre les entités très polaires (asphaltènes) et apolaires du pétrole, les résines ayant une polarité intermédiaire entre les asphaltènes et le reste du milieu (Figure 2.15). Ainsi l'agglomération des asphaltènes est empêchée

par les résines, jouant le rôle de dispersant stérique. Cette représentation permet de comprendre le rôle d'un solvant saturé pour extraire les asphaltènes. L'ajout de *n*-heptane augmente la solubilisation des résines ce qui entraîne la floculation des asphaltènes.

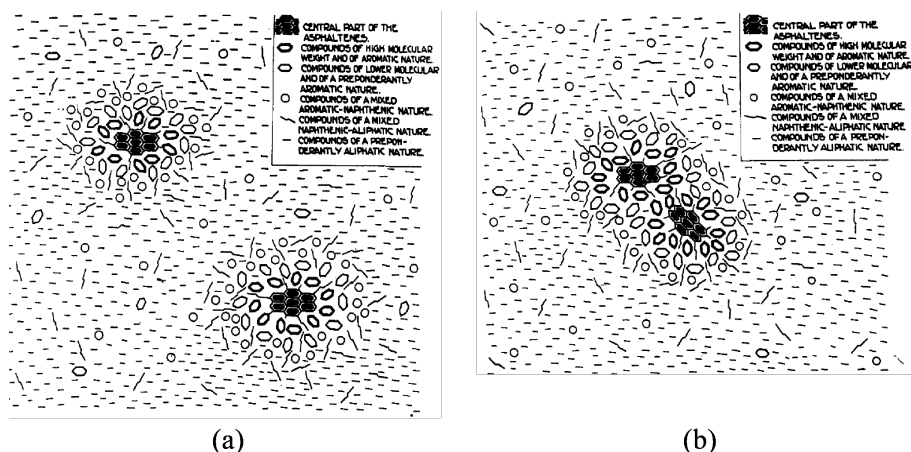


FIGURE 2.15 – *Modèle de Pfeiffer et Saal : représentation schématique des asphaltènes peptisés par les résines (a) stabilisés ; (b) floculés (issu de [118]).*

Ce rôle stabilisant s'observe par la destabilisation d'un brut pétrolier lorsqu'on lui retire ses résines par chromatographie. Moschopedis et col. [103] puis Acevedo et col. [5] ont montré que asphaltènes et résines sont liés par des liaisons hydrogène. L'ajout de solvant précipitant casserait une partie des liaisons, entraînant une partie des résines avec les asphaltènes au cours de leur précipitation.

Les études de Yarranton et col. [8] sur des asphaltènes extraits du résidu de diverses manières vont dans ce sens. Après une extraction des asphaltènes selon la norme de désasphaltage, une fraction résiduelle de résines, qu'on nommera "résines asphalténiques", est coprécipitée avec les asphaltènes. Cette fraction peut être retirée des asphaltènes par des lavages successifs plus ou moins draconiens (à température élevée). Ces auteurs ont montré, par VPO, que la masse molaire des asphaltènes obtenus par un lavage drastique augmente indéfiniment avec la concentration, alors que celle des asphaltènes non lavés atteint rapidement un plateau (Figure 2.16a). Les résines asphalténiques auraient donc un rôle de stabilisant, en limitant la taille des agrégats d'asphaltènes. Ces mêmes auteurs [7] avaient précédemment dénommé les asphaltènes comme des éléments propagateurs de l'agrégation, ayant plusieurs sites actifs, et les résines comme des éléments bloquants, ayant un site actif unique (Figure 2.16b).

2.2.6 Effet de la température

Investiguer l'effet de la température sur le comportement structural des asphaltènes a un double rôle. Cela permet d'une part de se rapprocher des conditions industrielles, les résidus sous vide étant traités à des températures proches de 400°C. D'autre part, cela apporte des informations sur la force des interactions au sein du système.

Thiyagarajan et col. [153] ont appliqué la technique SANS pour décrire une diminution de la taille des agrégats d'asphaltènes en bon solvant (1-méthyl-naphtalène) de 45 à 12 Å quand la température est élevée de 20 à 400°C. Sheu et Acevedo [134] présentent des travaux similaires en ajoutant l'effet de la pression, cette fois pour un pétrole brut. Ils montrent la même tendance entre 50 et 150°C. Une augmentation de pression de 68 à 413 bar réduit légèrement la taille des agrégats dans le brut. Cependant aucune soustraction n'est appliquée aux spectres de diffusion. Des mesures de masses moléculaires par VPO montrent également que la masse moyenne diminue avec la température [145].

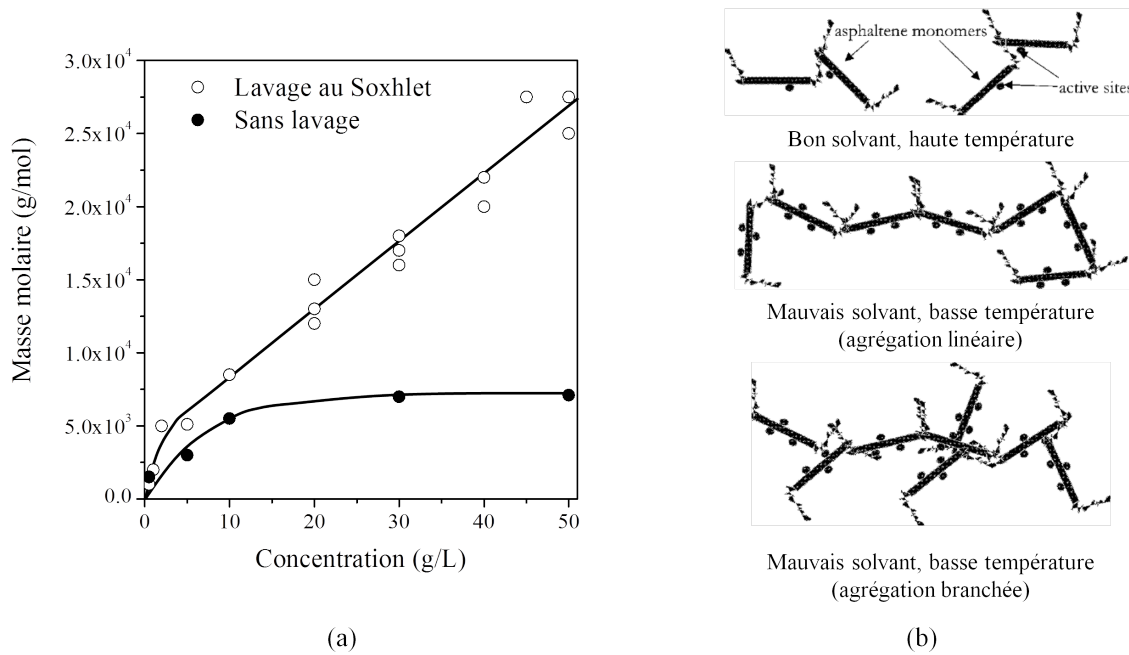


FIGURE 2.16 – (a) Effet du lavage au *n*-heptane sur la masse moléculaire des asphaltènes mesurée par VPO (issu de Alboudwarej et col. [8]). (b) Schéma d'agrégation des asphaltènes faisant intervenir des éléments propagateurs de l'agrégation (asphaltènes) et des éléments bloquants (résines) sous différentes conditions (issu de Agrawala et col. [7]).

L'effet des basses températures (8-73°C) sur l'allure des spectres SANS a été évalué par Roux et col. [131]. Ils ont notamment observé une remontée à petites valeurs de q importante à $T < 20^\circ\text{C}$, et la disparition de cette remontée pour $T > 20^\circ\text{C}$ (Figure 2.17a). Ils interprètent cette remontée comme une séparation de phase assimilable à l'apparition de zones riches en asphaltènes.

Espinat et col. [45] ont couplé la diffusion des trois rayonnements (neutrons, RX et lumière) pour analyser la dépendance en température et en pression de la taille des agrégats d'asphaltènes. Leurs conclusions sont nettes : pour des asphaltènes dans du toluène, la température est largement responsable de la diminution de taille des agrégats. Ce processus semble réversible au moins au-delà de 100°C . Au contraire, la pression n'a pas d'effet significatif sur l'agrégation (Figure 2.17b).

Des mesures similaires par Tanaka et col. [150] ont abouti au même résultat. Ils ont également analysé de la poudre d'asphaltènes par DRX à haute température [151]. Les paramètres cristallographiques calculés montrent qu'avec la température, le nombre de feuillets empilés diminue de 8 à 5, mais cet empilement est toujours présent à 300°C .

2.2.7 Propriétés rhéologiques

L'étude des propriétés rhéologiques des solutions d'asphaltènes est intéressante pour comprendre l'état colloïdal du système. En effet, au-delà des caractéristiques d'écoulement, elles permettent d'estimer par des modèles la structure des particules qui forment le système (forme, agrégation, solvation, polydispersité).

Les premières études rhéologiques appliquées aux pétroles lourds et aux bitumes remontent à Mack [91], qui a montré que les hautes viscosités des bitumes sont provoquées par la présence d'asphaltènes. À partir des données de Mack observant une diminution significative de la viscosité relative sous l'effet de la température, Reerink [126] suggère que les asphaltènes sont des particules agrégées donc solvatées, et qu'elles se dissocient avec la température pour $T > 120^\circ\text{C}$. Des études similaires ont été mises en œuvre par Sheu et col. [135], Bardon et col. [17] et Bouhadda et col. [25].

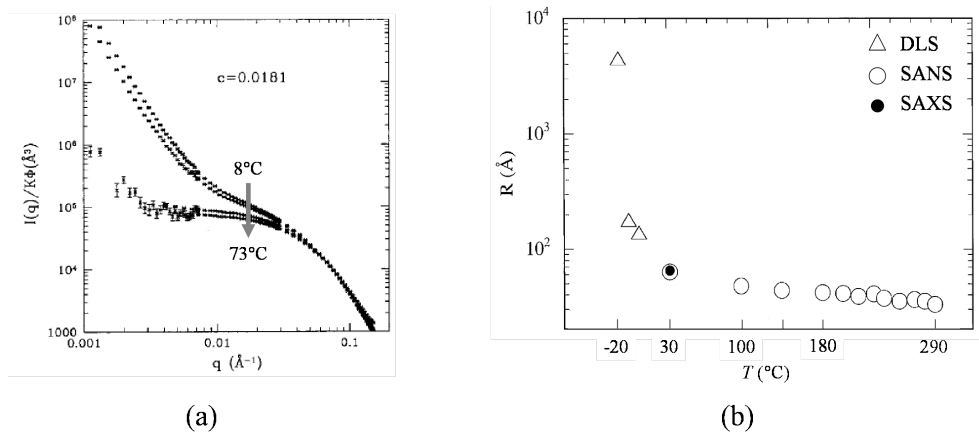


FIGURE 2.17 – (a) Spectres SANS d’une solution d’asphaltènes dans du toluène à 18 g/L entre 8 et 73°C (issu de Roux et col. [131]). (b) Rayon de giration en fonction de la température pour des asphaltènes dans du toluène mesurés par DLS, SAXS et SANS (issu de Espinat et col. [45]).

Les propriétés rhéologiques de ces solutions ont été exploitées par Barré et col. [20] pour déterminer la forme, la solvation, la polydispersité et les interactions entre les particules par la mesure de la viscosité relative de fractions d’asphaltènes issues de centrifugation. Aux faibles concentrations, la viscosité intrinsèque est mesurée et $[\eta] > 2,5$. Un modèle semi-empirique proposé par Quemada a été appliqué aux plus fortes concentrations pour prendre en compte la divergence de la viscosité à une concentration donnée. La prise en compte d’un volume effectif de particule, ϕ_{eff} , impliquant une solvation des agrégats, permet de mettre en évidence la différence de polydispersité entre les fractions centrifugées ($\phi_{max} = 0,6$) et la solution initiale ($\phi_{max} = 0,7$). Ce comportement rhéologique montre que le modèle de sphères dures est applicable aux asphaltènes en solution. Enfin, en se servant des valeurs de viscosité intrinsèque, et de la masse des agrégats mesurée par SAXS, les auteurs calculent un rayon hydrodynamique moyen pour chaque fraction. Le rapport R_H/R_g peut alors être comparé à ceux des structures d’agrégats connues, en particulier aux fractals.

2.3 Les asphaltènes en conditions de procédés

Toutes les études référencées dans la section précédente concernent les asphaltènes en bon solvant, c’est-à-dire extraits de leur brut d’origine, puis dispersés dans un solvant modèle. Ce solvant est choisi comme étant proche du brut par son pouvoir dispersant, tout en simplifiant l’exploitation des mesures [98].

Le milieu naturel est en effet complexe, composé d’une multitude de molécules qui interagissent entre elles. Les conclusions établies sur les asphaltènes en milieu modèle sont-elles transposables au milieu naturel? Quelles dimensions et quelle organisation retrouve t’on dans ces conditions, quel est l’effet de la température sur ces systèmes? C’est particulièrement ce qui importe l’industrie du pétrole. Toutefois, peu d’études traitent de ces questions.

2.3.1 Agrégation et dimensions caractéristiques

Approche colloïdale par diffusion de rayonnement La technique de diffusion de rayonnement (neutrons ou rayons X) aux petits angles s’avère très adaptée à l’étude des résidus sous vide. Espinat, Fenistein et col. [46; 48] ont cherché à comprendre, avant d’analyser la complexité du comportement des asphaltènes dans leur milieu naturel, quelle était la structure colloïdale du milieu qui les entoure.

Leurs mesures novatrices par SAXS et USAXS d'un résidu sous vide et de ses maltènes ont montré que le résidu sous vide présente de multiples hétérogénéités, par contre les maltènes ont les caractéristiques d'un milieu homogène, peu diffusant. La diffusion intense du RSV provient donc de la présence d'agrégats d'asphaltènes.

Mason et Lin [95] ont étudié la diffusion de neutrons provoquée par des mélanges de bruts compatibles et incompatibles, et ont mis en évidence l'état des asphaltènes sous forme d'une dispersion colloïdale dans le premier cas, et sous forme floculée dans le deuxième cas.

Headen et col. [69] ont à leur tour effectué des mesures par diffusion de neutrons aux petits et très petits angles (SANS et V-SANS) de RSV à haute teneur en asphaltènes. L'analyse des très petits angles rend compte de la présence de grosses particules diffusantes dont le rayon de giration est de 4700 Å, représentant selon eux 2% des agrégats d'asphaltènes. Un traitement des spectres de diffusion proposé par Beaucage, permettant de séparer le signal des gros objets de celui des particules colloïdales, a permis de mesurer les dimensions d'intérêt (rayon de giration des asphaltènes). Ils ont montré que ces systèmes étaient composés de particules de 40 Å de rayon de giration (un peu plus petites qu'en bon solvant), de dimension fractale 2,5 (un peu plus élevée qu'en bon solvant) (Figure 2.18). Une élévation de température de 20 à 65°C provoque une petite diminution du rayon de giration des agrégats.

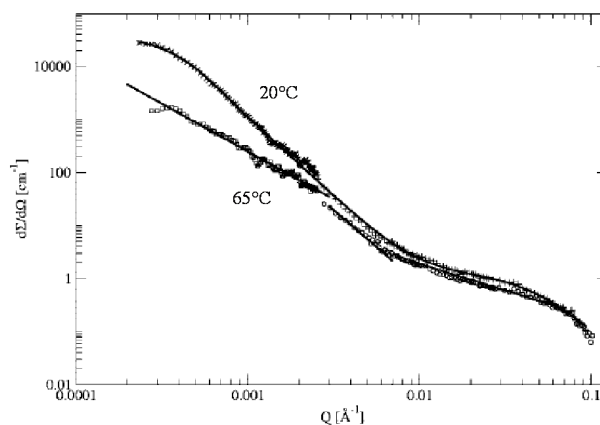


FIGURE 2.18 – Spectres SANS et V-SANS d'un résidu sous vide contenant 6,4 % d'asphaltènes à 20°C ($R_g = 37$ Å) et 65°C ($R_g = 32$ Å) (issu de Headen et col. [69]).

Distribution de taille Pour évaluer la distribution de taille d'agrégats dans les bruts lourds, Zhao et col. [171] ont mis en œuvre un procédé de nanofiltration du brut pétrolier à haute température, à travers des membranes de différentes tailles de pores. Ils ont mis en relation la taille nominale des pores avec la teneur en asphaltènes du perméat pour deux bruts différents (Figures 2.19a et 2.19b). Cela permet de borner la distribution de taille, bien qu'une obstruction rapide des membranes est mise en évidence, entraînant une diminution du diamètre nominal des pores. L'ensemble du brut de type Maya passe à travers la membrane de 50 nm, alors qu'une partie du brut Athabasca est retenue par la membrane de 200 nm.

Propriétés diffusionnelles Les résultats de Zielinski et col. [173] concernent des systèmes naturels, maltènes + asphaltènes en concentration variable, étudiés par ^1H RMN à bas champ. Les mesures de temps de rotation détectent des objets de taille comprise entre 22 et 44 Å. L'analyse SAXS de ces systèmes renvoie des rayons de giration en accord avec ceux de la littérature. Ils montrent que le mélange asphaltènes + maltènes est un système très polydisperse, composé en majorité de particules dont le rayon de giration est égal à 26,5 Å et d'une faible proportion (environ 1%) de gros agrégats

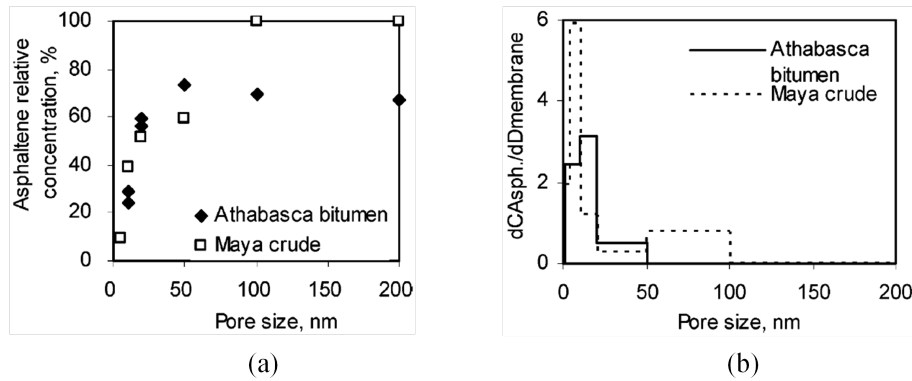


FIGURE 2.19 – (a) Teneur en asphaltènes du perméat récupéré en fonction de la taille nominale des pores de la membrane de nanofiltration pour deux bruts. (b) Distribution de taille cumulée correspondante (issu de Zhao et col. [171]).

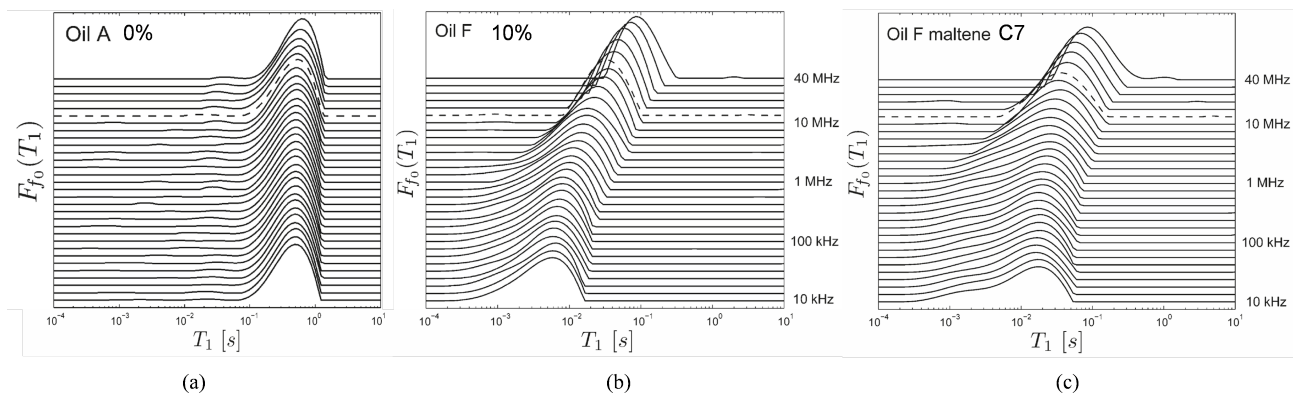


FIGURE 2.20 – Profils de distribution du temps de relaxation T_1 en fonction de la fréquence de Larmor pour deux bruts : (a) 0% d'asphaltènes et (b) 10% d'asphaltènes. (c) Profil du même brut que (b) mais duquel les asphaltènes C7 ont été extraits par désasphaltage au *n*-heptane (issu de Zielinski et col. [172]).

($R_g > 1000 \text{ \AA}$). La dispersion du temps de relaxation T_1 en fonction de la fréquence de Larmor a été mesurée pour plusieurs concentrations en asphaltènes [172] (Figure 2.20). La présence d'asphaltènes introduit une dispersion des T_1 en fonction de la fréquence, indiquant la présence d'agrégats. Pour les maltènes C7, obtenus par désasphaltage du brut au *n*-heptane, une dispersion est encore observée malgré l'absence d'asphaltènes C7, et ce en opposition au profil du brut à teneur nulle en asphaltènes. Cela montre qu'une partie des résines, non-extraites par l'ajout de *n*-heptane, forme des agrégats.

2.3.2 Interaction résines/asphaltènes

L'interaction résines/asphaltènes dans le milieu naturel est complexe à appréhender. Shaw et col. [170; 171] ont pratiqué une méthode novatrice d'ultrafiltration en température (à 200°C) comme technique de séparation entre "molécules lourdes" (fraction équivalente aux asphaltènes) et "molécules légères" (équivalentes aux maltènes), et ceci directement sur des pétroles lourds, chargés en asphaltènes C5 (AC5). Ils distinguent deux fractions de résines, l'une passant dans le filtrat donc non associée aux AC5, l'autre étant incluse dans la fraction AC5, donc interagissant avec les asphaltènes de manière plus forte. Mullins et col. [73] ont également mis en évidence la présence d'une fraction de "résines lourdes" qui, elle, serait associée aux asphaltènes.

Ces études soulignent clairement l'enjeu que représente la définition de base de la séparation des asphaltènes de leur brut (quel solvant précipitant ?) sur la confrontation des résultats publiés, et donc

sur la compréhension des mécanismes d'agrégation dans un pétrole lourd.

2.3.3 Propriétés rhéologiques

La rhéologie des bitumes a fait l'objet de multiples études qui sont référencées de manière exhaustive par Lesueur [87]. Par analogie à l'étude des asphaltènes en solvant modèle, l'approche colloïdale est largement appliquée et l'effet température sur la viscosité relative des résidus pétroliers est évalué.

Storm et col. [146] ont travaillé sur des résidus sous vide recombines, dilués par leurs maltènes C7 (donc à teneur en asphaltènes C7 variable). Ils ont mesuré la viscosité des systèmes de 25 à 400°C et ont appliqué le modèle de Krieger par l'intermédiaire d'une fraction volumique effective, tenant compte d'un coefficient de solvation K . Par cette méthode, toutes les données sur la gamme de température s'alignent sur la représentation de Krieger (Figure 2.21). Le coefficient de solvation diminue avec la température. Cette solvation est interprétée en terme de couronne de résines adsorbées autour des asphaltènes, qui s'affine avec la température par le détachement des résines.

Cette interprétation vient contraster celle de Reerink [126], le schéma de la Figure 2.22 illustre les deux perceptions [86; 87]. Reerink précise à juste titre que sans information sur la structure colloïdale du système, il est difficile d'interpréter ces comportements rhéologiques. Dans sa revue de littérature, Lesueur [87] met en garde sur l'interprétation du concept de solvation.

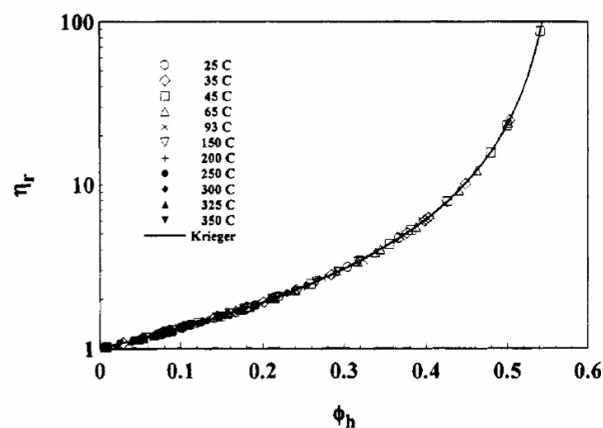


FIGURE 2.21 – Viscosité relative d'un résidu sous vide en fonction de la fraction volumique effective en asphaltènes C7, sur la gamme de température 25-350°C. Ligne : représentation de Krieger (issu de Storm et col. [146]).

Luo et col. [89] ont repris les mêmes protocoles que Storm appliqués à un brut lourd entre 20 et 60°C. En introduisant un facteur de forme ν à la place du coefficient d'Einstein pour des sphères (2,5), ils évaluent la non-sphéricité des particules, l'évolution de ce facteur et du coefficient de solvation en fonction de la température.

Le couplage de mesures de viscosité et de mesures de rayon de giration par SAXS a été mis en œuvre par Hénaut et col. [70] sur un brut lourd recombine à différentes concentrations en asphaltènes. Deux régimes de concentration se distinguent, le régime dilué ($c < 12\%$) où la taille des agrégats est constante (42 Å) et où le système se comporte comme un fluide non élastique, et le régime semi-dilué où le rayon de giration *apparent* diminue, accompagné d'une augmentation nette de la viscosité.

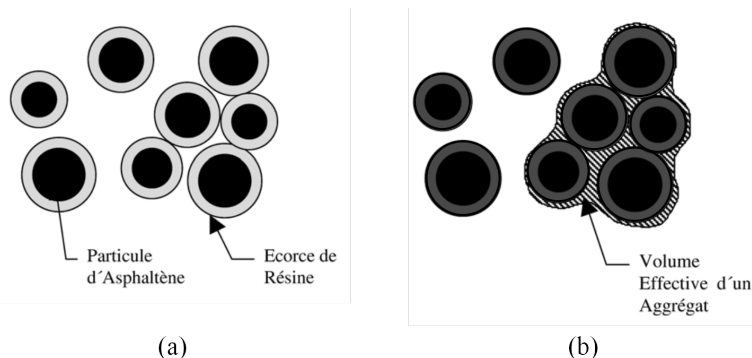


FIGURE 2.22 – Organisation colloïdale déduite des propriétés rhéologiques du bitume : (a) concept de couche de résines peptisante selon l'approche de Storm et col. [146]; (b) notion de fraction volumique effective selon l'approche de Reerink [126] (issu de Lesueur [86]).

2.4 Bilan des connaissances

Cette revue bibliographique rend compte des points de compréhension qui peuvent être considérés comme acquis, ainsi que des controverses existantes au sujet des asphaltènes. Parallèlement, de nombreux aspects restent à approfondir ce qui permettra d'introduire les objectifs de cette étude.

2.4.1 Connaissances acquises

- Les asphaltènes sont les molécules les plus polaires et les plus lourdes du pétrole, mais le procédé d'extraction influence largement leur nature et leur comportement.
- Les molécules sont composées de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques. Leur poids moléculaire est de l'ordre de 750 ± 250 g/mol.
- Les asphaltènes sont des entités agrégées, et les mécanismes d'agrégation s'étalent sur plusieurs échelles de taille.
- Les nanoagrégats sont une auto-association de monomères (environ 8). Les forces d'interaction impliquées sont relativement fortes. Ce mécanisme apparaît dès 100 mg/L. Leur taille est de l'ordre de 20 Å.
- Les clusters sont formés de nanoagrégats et leur structure est de type fractal de masse. Leur taille est de l'ordre de 70 Å, et leur poids moléculaire entre 50 et 200 kg/mol. Ils sont sensibles à la température, leur taille est réduite à température élevée.
- Les clusters sont polydisperses, avec des tailles allant d'environ 30 Å à 260 Å.
- Les résines sont apparentées à des petits asphaltènes, contenant un cœur aromatique plus petit mais de plus longues chaînes aliphatiques. Elles sont de polarité intermédiaire entre les asphaltènes et le reste du brut, qui est considéré comme un continuum de polarité croissante. Elles ont un rôle certain sur l'auto-association des asphaltènes.

2.4.2 Controverses actuelles

Masse moléculaire Il existe un aspect hautement controversé dans la caractérisation des asphaltènes qui concerne leur masse moléculaire. Les résultats avancés dépendent directement de la méthode employée. Il semblerait qu'un consensus se dessine. Les monomères d'asphaltènes sont des petites entités inférieures à 1000 g/mol. La large gamme de masses citées dépend de l'état d'agrégation, directement lié à la technique, la température, le solvant et la concentration. Ce sont les résultats obtenus par spectrométrie de masse qui permettent la détermination la plus exacte de la masse moléculaire des

monomères. Toutefois, ayant des connaissances sur l'auto-association des molécules, ces résultats ne permettent pas à l'heure actuelle de savoir si les molécules considérées par la spectrométrie de masse sont représentatives de la population totale, ou si seules les molécules à l'état dissocié sont détectées. En d'autres termes, l'étape d'ionisation sépare-t-elle les molécules associées ? Il est toutefois sûr que la spectrométrie de masse ne détecte pas les agrégats.

La masse des agrégats, quant à elle, est toujours indéterminée. Trois techniques sont adéquates pour ces mesures. La diffusion de rayonnement (SAXS et SANS), l'osmométrie à tension de vapeur (VPO) et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC). Alors que la diffusion de rayonnement indique des grandes masses, la VPO rapporte des masses plus faibles pour des asphaltènes dans du toluène et la SEC enregistre des profils de distribution de masse bimodaux. Cela reste un point sensible dans la caractérisation des degrés d'agrégation des asphaltènes [4; 154]. Ces différences s'expliquent par les conditions expérimentales nécessaires pour chaque technique, la sensibilité de la technique et les différentes moyennes mesurées.

- La VPO, qui mesure une différence de points d'ébullition, sera sensible aux petites masses. La masse moléculaire obtenue est une moyenne en nombre. Les températures de fonctionnement sont généralement élevées (au delà de 50°C).
- La SEC, dont la mesure est basée sur un temps de rétention dans la colonne, renvoie des masses dépendantes de la calibration employée (généralement le polystyrène). D'autre part, l'affinité du soluté au support de la colonne peut entrer en jeu et modifier le temps de rétention indépendamment du poids moléculaire.
- Le SAXS et le SANS mesurent des masses qui sont des moyennes en poids, favorisant les grandes masses.

Dans un système constitué d'un mélange de monomères, de nanoagrégats et de clusters, chaque technique donnera un résultat moyen qui peut largement différer. Il est donc délicat de parler de valeurs de masses en absolu.

Structure moléculaire La structure moléculaire ne cesse de faire débat. Ne connaissant pas encore bien les divers mécanismes d'agrégation, les deux modèles moléculaires supposés (continental et archipel) sont avancés avec des arguments valables. Malheureusement, la polydispersité des molécules d'asphaltènes n'aide pas à la clarification du problème. Plusieurs structures moléculaires pourraient se dessiner, mais il reste à définir dans quelles proportions on les trouve et quel rôle chacune de ces structures joue lors des processus d'agrégation. Des fractionnements chimiques sont proposés pour réduire la polydispersité du système et simplifier l'analyse [3]. L'emploi de composés modèles permet aussi de comparer *a posteriori* les propriétés d'agrégation des molécules modèles et des asphaltènes [24].

Agrégation des asphaltènes L'agrégation des molécules à l'échelle du nanoagrégat est acquise. Toutefois, ni sa forme ni l'organisation des molécules au sein du nanoagrégat ne sont réellement abordées. Les techniques de diffusion de rayonnements sont largement appliquées pour décrire des agrégats de dimension supérieure à celle du nanoagrégat. L'analyse des spectres de diffusion renvoie des résultats contradictoires en fonction du choix des modèles et du type de rayonnement, car plusieurs modèles peuvent aboutir à une même allure de spectre, notamment en introduisant un indice de polydispersité. D'autre part, les origines de cette agrégation ne sont pas identifiées. Des questions restent ouvertes sur la durée de vie des clusters. Dans le cas de durées de vie courtes, l'approche thermodynamique serait plus appropriée que l'approche colloïdale, couramment considérée. C'est en étudiant la dynamique des agrégats d'asphaltènes qu'une réponse pourra être apportée.

Cette revue de littérature fait référence à un nombre important de techniques, révélant parfois des résultats contradictoires. Une seule technique ne permet pas de décrire la complexité des solutions d'asphaltènes. Cela passe nécessairement par la combinaison des techniques et des conditions opératoires, pour contraindre le choix des solutions proposées.

2.4.3 Objectifs de cette étude

Le but de cette étude est de comprendre quelles sont les propriétés du système mis en présence de catalyseurs au cours des procédés d'hydrotraitement, et ainsi d'apporter des éléments clés dans le développement de ces catalyseurs. Avant de s'intéresser au comportement des asphaltènes dans les conditions de procédé, soit des conditions peu favorables à l'expérimentation, il convient de préciser les propriétés des asphaltènes en solvant modèle.

Nous aborderons dans ce travail la caractérisation fine des asphaltènes en solution. Le but sera de préciser la structure du nanoagrégat, des clusters, et leurs évolutions suivant les conditions de concentration et de température. Pour cela, nous ferons appel à la technique de diffusion de rayons X principalement. D'autres techniques complémentaires viendront s'ajouter, afin de contraindre les modèles possibles pour décrire le système. Par ailleurs, l'ultracentrifugation sera un moyen de réduire la polydispersité et ainsi de faciliter l'étude du système.

La seconde partie de ce travail sera consacrée à la caractérisation du système réel, les asphaltènes baignant dans leur milieu d'origine. Une démarche similaire à celle suivie pour les solutions modèles sera développée, notamment au travers d'une analyse multi-échelle par l'utilisation des techniques de diffusion de rayons X. Les conditions de concentration et de température sur les propriétés structurales et rhéologiques seront évaluées, et une séparation par nanofiltration permettra de réduire la polydispersité du système.

En tout premier lieu, l'approche colloïdale cinétique de ces systèmes complexes, en opposition à une approche thermodynamique, sera validée par l'étude de la dynamique des solutions asphalténiques.

Deuxième partie

Matériel, Méthodes, et Techniques de Caractérisation

Chapitre 3

Méthodologie et Techniques de Caractérisation

Caractériser la structure colloïdale des asphaltènes a pour objet la détermination des dimensions, des formes, et des forces d'interaction existant entre les constituants du système, sur des échelles de taille étendues. Il est donc primordial de choisir une fenêtre d'observation pertinente. Les techniques adaptées à l'analyse de milieux multicomposants et noirs sont relativement nombreuses et complémentaires en termes d'échelles de taille étudiées. La Figure 3.1 illustre les domaines de taille mesurés par chaque technique de caractérisation envisagée.

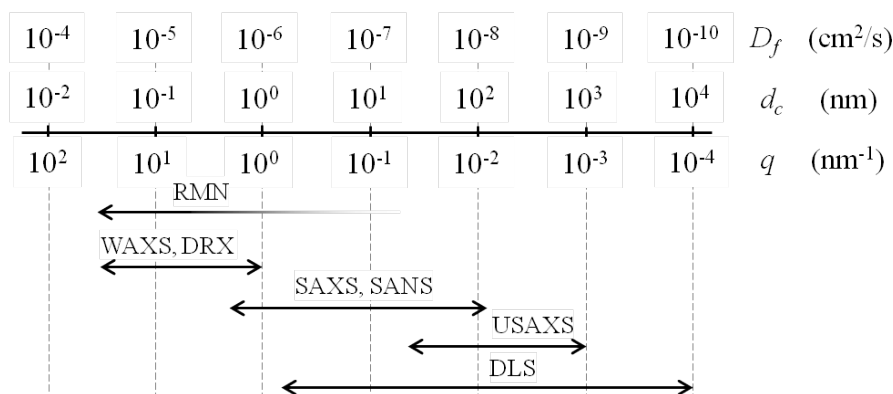


FIGURE 3.1 – Longueurs de corrélation (d_c), vecteurs d'onde (q) et coefficients de diffusion (D_f) correspondants pour chaque technique de spectroscopie. Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein (équation 3.46) dans le toluène à 20°C.

La diffusion de rayonnements, rayons X et neutrons, permet une observation multi-échelle de la matière et surmontent le caractère opaque des solutions. La spécificité de l'interaction rayonnement/matière offert par les rayons X et les neutrons joue un rôle clé dans cette étude, permettant d'exploiter la complémentarité des rayonnements X et neutronique pour décrire l'organisation des asphaltènes en solvant modèle. L'organisation du milieu naturel, les résidus sous vide, sera mieux mise en avant par l'intermédiaire du rayonnement X, sensible aux régions denses et aromatiques baignées dans un milieu continu plus aliphatique.

La revue de la littérature montre qu'un mécanisme d'agrégation par étapes et sur plusieurs échelles de taille est observé pour les asphaltènes. Pour comprendre la formation de ces agrégats, nous nous attacherons à décrire le plus finement possible la brique élémentaire qui constitue ces objets associés en exploitant la complémentarité des techniques. Par la suite, la diffusion dynamique de la lumière

permettra de déterminer les coefficients de diffusion des agrégats d'asphaltènes et de calculer les rayons hydrodynamiques pour des sphères équivalentes. Ces informations sont importantes pour évaluer la diffusivité des asphaltènes notamment au sein d'un réseau poreux.

Une meilleure compréhension du comportement des asphaltènes en solution diluée dans un solvant ayant été obtenue, une approche similaire mais en conditions naturelles sera menée. L'effet de l'environnement naturel des asphaltènes (les maltènes) sera évalué, et l'effet température apportera une double information : comprendre les modifications de comportement dans des conditions proches de celles des procédés d'hydrotraitement à haute température, et évaluer l'intensité des forces d'interaction qui résident au sein des agrégats. Pour cela, l'étude de la rhéologie des systèmes est d'intérêt pour la description de l'état colloïdal du milieu. Elle est par ailleurs complémentaire aux mesures de structure par diffusion de rayonnement.

Les protocoles expérimentaux doivent être adaptés aux conditions expérimentales, notamment à des températures allant jusqu'à 350°C. Cela nécessite l'emploi ou le développement d'équipement adapté, particulièrement pour les environnements échantillon.

Pour mener à bien cette étude, nous avons fait le choix de n'étudier qu'un seul type de résidu sous vide (Safaniya) et ses asphaltènes associés. L'origine géographique du brut pétrolier dont sont issus les asphaltènes intervient dans les propriétés caractérisées. Se focaliser sur une unique charge nous a permis d'approfondir notre compréhension des mécanismes d'agrégation propres aux asphaltènes.

Nous détaillons d'une part les caractérisations préliminaires des matériaux, qui concernent les analyses physico-chimiques générales. Elles permettent d'exploiter les données obtenues par les techniques de caractérisation spécifiques, qui sont en suite présentées.

3.1 Caractérisation physico-chimique

Ce qu'on entend par "caractérisation physico-chimique" concerne l'identification des propriétés globales des asphaltènes et des solutions d'asphaltènes préparées, qui nous serviront pour le traitement des données issues des techniques de diffusion de rayonnement notamment. Cela comprend la composition chimique et la masse volumique des asphaltènes, ainsi que la concentration des solutions.

3.1.1 Analyse élémentaire

La teneur en éléments C, H, N, O, S est déterminée pour chaque échantillon. Pour le carbone, l'hydrogène et l'azote, la méthode standard ASTM D5291 est utilisée. La teneur en oxygène est déterminée par pyrolyse à 1100°C avec formation de CO et détection par infrarouge.¹ La teneur en soufre est déterminée par combustion à 1150°C avec formation de SO₂ dont la détection est faite par infrarouge.²

Pour les besoins de l'étude, nous rappelons que teneur élémentaire massique d'un mélange binaire est définie par la teneur élémentaire massique de chaque constituant ou phase, m_i , pondérée par sa fraction massique ϕ_m :

$$m_{i1+2} = \phi_m m_{i1} + (1 - \phi_m) m_{i2} \quad (3.1)$$

1. Méthode interne SGS MO238 LA2008.

2. Méthode interne SGS MO240 LA2008.

3.1.2 Masse volumique

La masse volumique des systèmes binaires est mesurée pour estimer la masse volumique d de la phase dispersante ($\phi = 0$) et de la phase dispersée ($\phi = 1$) par extrapolation. Pour un mélange idéal, le volume spécifique ($\nu = 1/d$) du mélange est la somme des volumes spécifiques de chaque constituant ou phase ν_i , pondéré par leur fraction massique ϕ_m :

$$\nu_{1+2} = \phi_m \nu_1 + (1 - \phi_m) \nu_2 \quad (3.2)$$

On peut également écrire pour la masse volumique d :

$$d_{1+2} = \phi_V d_1 + (1 - \phi_V) d_2 \quad (3.3)$$

Les mesures de masse volumique sont réalisées sur un densimètre Anton Paar DMA5000 à 20°C. Sur la gamme de fractions massiques allant de 0,0001 à 0,25, ν est linéaire avec la fraction massique en asphaltènes, ce qui permet une extrapolation à dilution nulle pour estimer la masse volumique des asphaltènes.

Au cours du travail de caractérisation du résidu sous vide en température, par soucis de simplification, la masse volumique des asphaltènes sera considérée constante sur la gamme de température analysée (25-300°C). Des résultats de la littérature montrent que de 8°C à 73°C, la densité des asphaltènes décroît de 1,21 à 1,19 g/cm³ [131].

3.1.3 Mesures de concentration

3.1.3.1 Teneur en asphaltènes

Pour connaître la concentration en asphaltènes d'une solution, deux techniques sont envisageables et seront appliquées en fonction de l'expérience menée :

- Par pesées, avant et après évaporation du solvant. Cette méthode est la plus rigoureuse notamment lorsque les solutions proviennent de fractions d'asphaltènes. Elle est cependant destructrice et consommatrice.
- Par spectrométrie UV visible, par mesure de l'indice de réfraction ainsi que par masse volumique, après un étalonnage au préalable. L'étalonnage doit être fait pour chaque type d'asphaltènes, car l'absorption, l'indice de réfraction et la masse volumique varient en fonction de la composition élémentaire. Cette technique n'est pas destructrice et est rapide.

3.1.3.2 Teneur en eau

La teneur en eau dans les solvants utilisés pour la préparation de solutions d'asphaltènes, anhydres ou hydratées, est déterminée par coulométrie. L'appareil utilisé est un Karl Fisher coulométrique de marque Metrohm (684 KF Coulometer) munie d'une électrode génératrice avec diaphragme, remplie de réactif, et d'une électrode indicatrice. Le tout baigne dans un milieu titrant à base de méthanol. La solution à titrer est introduite sous agitation dans le récipient titrant. Cette technique a l'avantage de détecter des quantités infimes d'eau, ainsi une très faible quantité d'échantillon suffit pour une détection fiable. Il est à noter que lors du dosage de l'eau lourde, D₂O, le résultat indiqué est sous-estimé par l'appareil car la masse molaire de D₂O est de 20 g, contre 18 g pour H₂O. Il faut multiplier le résultat indiqué par 20/18 = 1,11 pour obtenir la teneur en D₂O.

3.2 La diffusion statique de rayonnements

Les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles fournissent une bonne description de la matière sur des échelles allant de 1 Å à 1 µm. Cette gamme de taille en fait un outil particulièrement adapté à l'étude des colloïdes. Trois rayonnements principaux sont accessibles à la diffusion aux petits angles (rayons X, neutrons, lumière), chacun faisant intervenir un type d'interaction avec la matière.

La diffusion statique consiste à observer la matière à un temps statistique donné. Les informations retirées sont liées à la géométrie du système (taille, forme, polydispersité) et aux interactions entre les objets. La diffusion dynamique quant à elle cherche à observer le système sur une échelle de temps : on a accès aux propriétés dynamiques des constituants.

3.2.1 Notions de base

Dans une expérience de diffusion, considérons un rayonnement incident, d'intensité I_0 et de vecteur d'onde \vec{K}_0 ($\|\vec{K}_0\| = 2\pi/\lambda$, λ étant la longueur d'onde). Au contact de la matière, une partie du rayonnement incident change de direction de propagation : c'est le phénomène de diffusion. L'autre partie est transmise sans changer de direction lors de la traversée de l'échantillon. Dans les deux cas, le rayonnement est en partie absorbé par l'échantillon. La Figure 3.2 schématise le principe de diffusion de rayonnement au travers d'un échantillon.

Dans le cadre de la diffusion aux petits angles (SAXS ou SANS pour Small Angle X-ray/Neutron Scattering), le vecteur d'onde du rayonnement diffusé \vec{K} a le même module que \vec{K}_0 . On définit ensuite le vecteur de diffusion \vec{q} , égal à $2\pi(\vec{K} - \vec{K}_0)$, qui a pour module $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ (nm⁻¹).

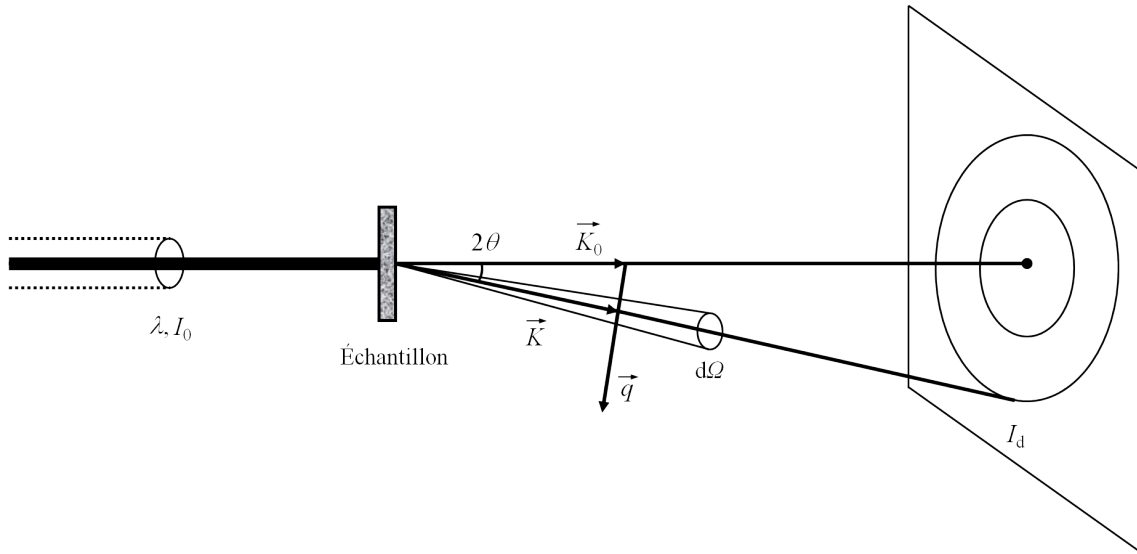


FIGURE 3.2 – Schéma de principe d'une expérience de diffusion de rayonnement aux petits angles.

3.2.1.1 Diffusion par un atome

Cas du rayonnement neutronique : les neutrons interagissent avec le noyau des atomes (dans le cas d'atomes non magnétiques). Cette interaction produit une diffusion isotrope positive ou négative pour le neutron, dont l'amplitude est déterminée par une longueur de diffusion b_i^N . La valeur de la longueur de diffusion varie non seulement d'un atome à un autre, mais encore d'un isotope à un autre. Cette variation est aléatoire en fonction de son numéro atomique (Tableau 3.1). Il faut noter en particulier que les longueurs de diffusion de l'hydrogène et du deutérium sont très différentes. Cela

permet de faire facilement varier le contraste en diffusion de neutrons par l'emploi de solvants deutérés, car la substitution isotopique H/D a peu d'influence sur les propriétés chimiques du système.

Cas du rayonnement X : les rayons X sont des radiations électromagnétiques de longueur d'onde voisine de l'angström. Le photon interagit avec le cortège électronique de l'atome irradié. La diffusion qui en résulte est isotrope et son amplitude, proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome, varie comme le numéro atomique Z de cet atome. C'est donc le même pour tous les isotopes d'un même élément (Tableau 3.1). À l'électron, on peut également associer une longueur de diffusion : $l_e = 0,281 \times 10^{-12}$ cm. La longueur de diffusion d'un atome i pour les rayons X s'écrit $b_i^X = Z_i \times l_e$, pour $\theta \rightarrow 0$.

TABLEAU 3.1 – Longueur de diffusion pour les neutrons, nombre d'électrons et longueur de diffusion pour les rayons X de quelques éléments.

	b_i^N (cm)	Z	b_i^X
C	$6,62 \times 10^{-13}$	6	$1,69 \times 10^{-12}$
H	$-3,72 \times 10^{-13}$	1	$2,81 \times 10^{-13}$
D	$6,70 \times 10^{-13}$	1	$2,81 \times 10^{-13}$
N	$9,40 \times 10^{-13}$	7	$1,97 \times 10^{-12}$
O	$5,75 \times 10^{-13}$	8	$2,25 \times 10^{-12}$
S	$2,85 \times 10^{-13}$	16	$4,50 \times 10^{-12}$

3.2.1.2 Diffusion cohérente et incohérente

Dans le cas de la diffusion neutronique, il existe deux types de diffusions : la diffusion cohérente, qui dépend de q et qui contient toute l'information sur la structure du système, et la diffusion incohérente, indépendante de q et qui donne lieu à un bruit de fond plat. Pour la plupart des atomes, la diffusion cohérente est plus importante que la diffusion incohérente sauf dans le cas de l'hydrogène. Ainsi, pour des expériences sur des systèmes contenant beaucoup d'hydrogène, il est indispensable de soustraire la diffusion incohérente. Celle-ci peut être déterminée par la mesure d'un témoin approprié.

3.2.2 La diffusion cohérente

La théorie de la diffusion aux petits angles a été décrite en détail dans plusieurs ouvrages [44; 60; 84; 112]. Seul le principe de ce phénomène dans le cas d'un mélange de particules colloïdales est présenté ici, au travers des équations qui seront utiles pour le traitement et l'interprétation des résultats.

La diffusion aux petits angles traduit les corrélations spatiales à des échelles de distance grandes par rapport aux distances interatomiques. De ce fait, on peut caractériser la matière à partir d'une densité atomique ou électronique moyennée sur un élément de volume grand devant l'échelle des atomes. C'est hypothèse de *coarse-graining* pour laquelle la densité de longueur de diffusion ρ , ou SLD (pour *Scattering Length Density*), est définie telle que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i b_i d_i(\vec{r}) \quad (3.4)$$

où $d_i(\vec{r})$ est la densité d'atomes (nombre d'atomes par cm^3) de l'espèce i .

Le but d'une expérience de diffusion est de déterminer $\rho(\vec{r})$, exprimée en cm/cm^3 , ou $d(\vec{r})$, qui décrit l'organisation de la suspension colloïdale.

3.2.2.1 Les hypothèses

Nous allons considérer le milieu formé de deux phases : le solvant, qui est la phase dispersante, et les particules en suspension, qui constituent la phase dispersée. Afin d'établir les équations de la diffusion, nous utiliserons quatre hypothèses :

- H1** : les particules sont homogènes, de densité de longueur de diffusion ρ_P et de volume v_P . Elles sont noyées dans le solvant de densité de longueur de diffusion ρ_0 .
- H2** : le système est incompressible. La transition de densité entre les particules et le solvant est discrète.
- H3** : les particules dans le milieu n'ont statistiquement pas d'orientation privilégiée.
- H4** : la concentration est faible, les particules sont largement dispersées dans le solvant donc n'interagissent pas.

3.2.2.2 Expressions générales de l'intensité diffusée

L'amplitude totale du rayonnement diffusé est donnée par la transformée de Fourier du terme de densité de longueur de diffusion $\rho(\vec{r})$:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dV \quad (3.5)$$

où V est le volume irradié.

La densité de longueur de diffusion $\rho(\vec{r})$, en un point quelconque du milieu, est repérée par rapport à une origine 0 par le vecteur \vec{r} ; cette fonction peut être exprimée de la façon suivante : $\rho(\vec{r}) = \bar{\rho} + \Delta\rho(\vec{r})$ où $\bar{\rho}$ est la SLD moyenne du milieu, et $\Delta\rho(\vec{r})$ est la fluctuation de densité de longueur de diffusion.

L'intensité mesurable aux petits angles ne dépend que du terme de fluctuation et s'obtient en multipliant l'amplitude diffusée par son terme conjugué : $I_V(q) = \langle A(\vec{q}) \bullet A^*(\vec{q}) \rangle$. Nous avons donc : $I_V(\vec{q}) = \int_V \int_{V'} \Delta\rho(\vec{r}) \Delta\rho(\vec{r}') \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] dV dV'$.

Soit $\vec{x} = \vec{r} - \vec{r}'$,

$$I_V(\vec{q}) = \int_V \int_{V'} \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{x}) \exp(-i\vec{q}\vec{x}) dV dV'. \quad (3.6)$$

Dans cette équation, apparaît la fonction $g(\vec{x})$ définie par : $g(\vec{x}) = \int_V \Delta\rho(\vec{r}) \Delta\rho(\vec{r} + \vec{x}) dV$.

H1 : particules homogènes Dans l'hypothèse H1, $g(\vec{x})$ ne dépend que des propriétés géométriques des domaines homogènes constituant le milieu. $\overline{\Delta\rho^2}$ est l'écart quadratique moyen de la fluctuation de densité de longueur de diffusion.

L'expression de l'intensité diffusée devient :

$$I_V(\vec{q}) = \overline{\Delta\rho^2} V \int_V \gamma(\vec{x}) \exp(-i\vec{q}\vec{x}) dV \quad (3.7)$$

avec $\gamma(\vec{x})$, la fonction d'autocorrélation de position, égale à $\frac{g(\vec{x})}{V\phi_P(1-\phi_P)\overline{\Delta\rho^2}}$. Elle traduit la probabilité qu'un segment x ait son origine et son extrémité à l'intérieur de la même particule. On obtient donc $\gamma(0) = 1$.

H2 : système incompressible, mélange idéal Si on admet l'hypothèse H2, en plus de l'hypothèse H1, $\bar{\rho}$ est tel que : $\bar{\rho} = \rho_P\phi_P + \rho_0\phi_0$. ϕ_P et ϕ_0 sont les fractions volumiques des particules et du

solvant : $\phi_0 = 1 - \phi_P$. À l'intérieur des particules : $\Delta\rho_P = \rho_P - \bar{\rho} = (\rho_P - \rho_0)\phi_0$, et dans le solvant : $\Delta\rho_0 = -(\rho_P - \rho_0)\phi_P$. Avec $\overline{\Delta\rho_P^2} = \Delta\rho_P\Delta\rho_0$ on obtient :

$$\overline{\Delta\rho_P^2} = (\rho_P - \rho_0)^2\phi_P\phi_0 = \Delta\rho^2\phi_P(1 - \phi_P) \quad (3.8)$$

Le terme $\Delta\rho^2$ représente le contraste de densité de longueur de diffusion entre les particules et le solvant. Il conditionne l'intensité de la diffusion.

H3 : particules isotropes, sans orientation privilégiée Avec l'hypothèse H3, en plus des hypothèses H1 et H2, l'intensité diffusée par unité de volume $I(q)$ s'exprime en cm^{-1} et s'écrit :

$$I(q) = \frac{I_V(q)}{V} = \phi_P(1 - \phi_P)\Delta\rho^2 \int_0^\infty \gamma(x) \frac{\sin(qx)}{qx} dV \quad (3.9)$$

On remarque qu'on s'affranchi de l'expression vectorielle car les particules n'ont pas d'orientation privilégiée. La fonction $\gamma(x)$ peut être exprimée par la transformée de Fourier de $I(q)$ selon l'expression :

$$\gamma(x) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\phi_P(1 - \phi_P)\Delta\rho^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qx)}{qx} dq \quad (3.10)$$

H4 : particules identiques non corrélées Avec l'hypothèse H4, en plus des hypothèses H1, H2 et H3, nous avons accès à une caractéristique géométrique de la particule, son facteur de forme $F(q)$. En milieu dilué, $1 - \phi_P$ est négligeable.

$$F_V^2(q) = \int_0^\infty 4\pi x^2 \gamma(x) \frac{\sin(qx)}{qx} dx \quad (3.11)$$

$$F_V^2(0) = \int_0^\infty 4\pi x^2 \gamma(x) dx = v_P \quad (3.12)$$

Ainsi, en introduisant $F^2(q) = F_V^2(q)/v_P$, on a $F^2(0) = 1$, et

$$I(q) = \phi_P \Delta\rho^2 v_P F^2(q) \quad (3.13)$$

$$I(0) = \phi_P \Delta\rho^2 v_P \quad (3.14)$$

Remise en cause de H1 : particules hétérogènes Dans le cas de particules hétérogènes, le terme de contraste et le facteur de forme ne peuvent être découplés comme dans l'équation 3.13. On introduit la fonction $P^2(q)$ qui inclue le terme de contraste et le facteur de forme.³ Dans le cas simple d'une particule cœur/couronne sphérique, illustrée Figure 3.3,

$$P^2(q) = [(\rho_s - \rho_0)v(R + \Delta R)F(q, R + \Delta R) + (\rho_c - \rho_s)v(R)F(q, R)]^2 \quad (3.15)$$

où les indices c , s et 0 indiquent ce qui est relatif au cœur, à la couronne et au solvant. R et ΔR représentent le rayon du cœur et l'épaisseur de la couronne, et v est le volume. v_P dans l'équation 3.13 correspond à $v(R + \Delta R)$.

3. Pour des questions pratiques, notons que la fonction $P(q)$ est différente de l'expression habituelle où $P(q) = F^2(q)$.

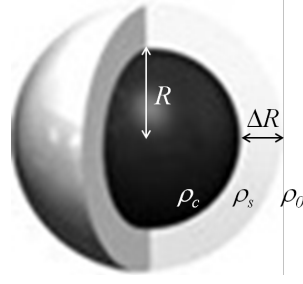


FIGURE 3.3 – Schéma d'une particule cœur/couronne sphérique avec les paramètres utiles à l'équation 3.15.

En introduisant N_P , la densité en particules, tel que $N_P = \phi_P/v_P$, on peut écrire :

$$I(q) = N_P P^2(q) \quad (3.16)$$

La densité de longueur de diffusion moyenne $\bar{\rho}$ pour une particule hétérogène peut être simplement calculée selon :

$$\bar{\rho} = \frac{V(R)}{V(R + \Delta R)} \rho_c + \left[1 - \frac{V(R)}{V(R + \Delta R)} \right] \rho_s = \phi_c \rho_c + (1 - \phi_c) \rho_s \quad (3.17)$$

où ϕ_c représente le volume du cœur sur le volume total de la particule.

Remise en cause de H4 : particules corrélées Dans le cas de particules corrélées, notamment pour des systèmes concentrés, il faut prendre en compte le terme d'interaction $S(q)$ et écrire :

$$I(q) = \phi_P (1 - \phi_P) \Delta \rho^2 v_P F^2(q) S(q) \quad (3.18)$$

Le facteur de structure est relié à la fonction de corrélation de paire, $g(r)$, qui décrit l'ordre local des diffuseurs, c'est-à-dire la probabilité de trouver une particule à une distance donnée d'une autre. $g(r)$ dépend du potentiel d'interaction. Le facteur de structure est une fonction oscillante sans dimension qui tend vers 1 à grands q et qui est égale à 1 pour des solutions diluées. Pour des systèmes ordonnés, le premier maximum à q_0 est lié à la distance d entre les proches voisins par $d = 2\pi/q_0$. Pour des solutions désordonnées, le facteur de structure expérimental peut être obtenu en mesurant la diffusion d'un système à une concentration $\phi \rightarrow 0$ et à une autre concentration d'usage, puis en divisant l'intensité absolue diffusée par la solution à la concentration d'usage par celle à $\phi \rightarrow 0$. La plupart des expressions théoriques de $S(q)$ sont calculées par l'intermédiaire des équations d'Ornstein-Zernike [60; 112].

Remise en cause de H3 : particules anisotrope et polydisperses Dans le cas de particules anisotropes, polydisperses et corrélées, il faut introduire l'approximation de découplage [67; 82]. Prenons le cas de particules hétérogènes, décrites à l'aide de $P^2(q)$ (équation 3.15), le facteur de forme incluant la densité de longueur de diffusion moyenne de la particule. On écrit alors :

$$I(q) = N_P \langle P^2(q) \rangle S'(q) \quad (3.19)$$

avec $\langle P^2(q) \rangle$ le facteur de forme moyenné sur toutes les orientations et sur la fonction de distribution $f(R)$:

$$\langle P^2(q) \rangle = \int_0^\infty f(R) \int_0^{\pi/2} [P(q, R, \alpha)]^2 \sin \alpha d\alpha dR \quad (3.20)$$

$S'(q)$ est lié à $S(q)$ selon l'expression :

$$S'(q) = 1 + \beta(q) (S(q) - 1) \quad (3.21)$$

où

$$\beta(q) = \frac{\langle P(q) \rangle^2}{\langle P^2(q) \rangle} \quad (3.22)$$

β est compris entre 0 et 1, et est égal à 1 pour des particules monodisperses et sphériques. Dans ce cas particulier, l'expression de l'intensité diffusée est celle décrite par l'équation 3.18.

3.2.3 Interprétation de l'intensité diffusée

3.2.3.1 Terme de contraste

Le terme de contraste, exprimé équation 3.8, s'écrit en terme de différence de densité de longueur de diffusion ρ . La densité de longueur de diffusion (SLD) des particules ou du solvant est moyennée sur une molécule :

$$\rho = \frac{1}{v} \sum_1^n n_i b_i \quad (3.23)$$

v étant le volume considéré, n_i le nombre d'atomes i entrant dans la composition du constituant et b_i la longueur de diffusion de l'atome i (Tableau 3.1).

Pour les besoins de l'étude, nous rappelons que la SLD d'un mélange binaire est définie par la SLD de chaque constituant ou phase, ρ_i , pondérée par sa fraction volumique ϕ_V :

$$\rho_{1+2} = \phi_V \rho_1 + (1 - \phi_V) \rho_2 \quad (3.24)$$

3.2.3.2 Lois caractéristiques en milieu dilué

La courbe de diffusion aux petits angles a une forme caractéristique qui peut être divisée en trois parties selon la gamme de vecteur de diffusion. La Figure 3.4 est l'illustration des explications qui suivent.

1. **Domaine de Guinier** : En milieu dilué, le domaine de Guinier est caractéristique de la taille des particules et concerne les petites valeurs de q , c'est-à-dire à des échelles de taille plus grandes que la taille caractéristique des particules ($qR_g \ll 1$). Le développement limité du facteur de forme d'une particule donne :

$$I(q) \approx I(0) \left[1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \right] \approx I(0) \exp \left(-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (3.25)$$

R_g est le rayon de giration de la particule, et $I(0)$ répond à l'expression 3.14.

Dans le cas de particules molles (*p.e.* une chaîne de polymère flexible), la représentation de Zimm [174] de l'intensité à $q \rightarrow 0$ peut être choisie pour augmenter le domaine de q valable pour

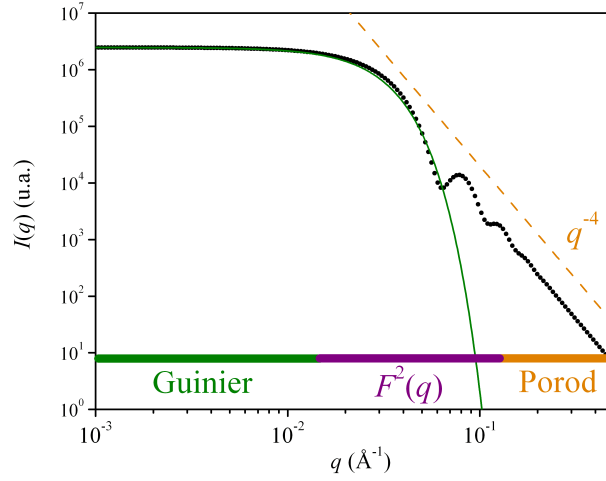


FIGURE 3.4 – Spectre de diffusion simulé d'une solution de sphères polydisperses ($\sigma=0,1$) de rayon moyen 70 Å. Les trois domaines de q caractéristiques sont indiqués avec les approximations correspondant aux extrémités du domaine de q .

la détermination du R_g . L'expression suivante est considérée valide jusqu'à $qR_g < 2$ [30] :

$$\frac{1}{I(q)} \approx \frac{1}{I(0)} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (3.26)$$

2. **Domaine intermédiaire** : Cette partie du spectre de diffusion est sensible à la forme des particules. Elle est régie par le facteur de forme $F^2(q)$ des particules.
3. **Domaine de Porod** : Dans cette région du spectre, les valeurs de q sont suffisamment grandes pour observer des distances petites par rapport à la taille de la particule. Ce domaine, appelé domaine de Porod, est caractéristique de l'interface entre la particule et le solvant lorsque l'interface est bien définie. L'intensité diffusée obéit à la loi de Porod et entraîne la décroissance de l'intensité diffusée aux grands angles en q^{-4} :

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2 \frac{2\pi}{q^4} \frac{S}{V} \quad (3.27)$$

En traçant $q^4 I(q)$ en fonction de q , on obtient un palier égal à $2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V}$ et on a accès à la surface spécifique volumique de la particule, S/V . Dans le cas de sphères, $S/V = 3\phi/R$.

3.2.3.3 Rayon de giration et masse des particules

Solutions diluées Les équations 3.25 et 3.26 permettent de déterminer R_g et $I(0)$. Le rayon de giration d'un objet est le rayon de la sphère (creuse) qui aurait le même moment d'inertie. Par exemple, dans une boule (pleine) de rayon R , les diffuseurs élémentaires ne sont pas uniquement situés à la périphérie mais également à des distances plus petites du centre. C'est pourquoi, pour une sphère, le rayon de giration est inférieur à son rayon. On a $R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$ dans le cas d'une sphère.

L'intensité à angle nul $I(0)$ est directement proportionnelle au volume de la particule (équation 3.14). Dès lors, la masse moyenne des particules, M_W (en g/mol), peut être dérivée ainsi :

$$M_W = d \cdot N_a \frac{I(0)}{\phi_P \Delta\rho^2} \quad (3.28)$$

où d est la masse volumique des particules et N_a le nombre d'Avogadro. On peut alors exprimer

l'équation 3.26 ainsi :

$$\frac{Bc}{I(q)} = \frac{1}{M_W} \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (3.29)$$

avec c la concentration (en g/cm³), et

$$B = \frac{\Delta \rho^2}{d^2 N_a} \quad (3.30)$$

Solutions moyennement concentrées Dans le cas de solutions moyennement concentrées, un terme d'interaction est à prendre en compte dans l'équation 3.29, sans quoi les paramètres extraits deviennent des rayons et masses "apparents". La modification est prise en compte au travers du second coefficient du viriel A_2 (mole.cm³/g²) :

$$\frac{Bc}{I(q)} = \frac{1}{M_W} \left[\left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + 2A_2 M_W c + \dots \right] \quad (3.31)$$

Cette équation peut être simplifiée dans le domaine de Guinier par :

$$\frac{Bc}{I(0)} = \frac{1}{M_W} (1 + 2A_2 M_W c) \quad (3.32)$$

valable pour $A_2 M_W c < 0,25$ et $q R_g < 1$. Des valeurs positives de A_2 indiquent des interactions répulsives, impliquant une diminution de $I(q)/\phi$ lorsque la concentration augmente. Au contraire, des valeurs négatives de A_2 rendent compte d'interactions attractives entre particules. Les trois paramètres, R_g , M_W et A_2 , peuvent être calculés par le diagramme de Zimm, c'est-à-dire la représentation de l'équation 3.31 pour plusieurs concentrations c . Cette application a l'avantage de calculer des paramètres inhérents aux particules en les rendant indépendants de modèle. La Figure 3.5 illustre un diagramme de Zimm, par le tracé de $\frac{Bc}{I(q)} = f(q^2 + \alpha c)$, où α est une constante arbitraire. Deux extrapolations à $q = 0$ et à $c = 0$ permettent de calculer R_g , M_W et A_2 :

Pour $q = 0$

$$\frac{Bc}{I(q)} = \frac{1}{M_W} + 2A_2 c \quad (3.33)$$

Pour $c = 0$

$$\frac{Bc}{I(q)} = \frac{1}{M_W} + \frac{R_g^2}{3M_W} q^2 \quad (3.34)$$

Calcul de moyennes Les expressions de R_g et M_W moyens pour un système de particules polydisperses, dont la loi de distribution en nombre est $f(R)$, sont les suivantes :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty R_g^2(R) V^2(R) f(R) dR}{\int_0^\infty V^2(R) f(R) dR} \quad (3.35)$$

$$\langle M_W^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty M_W^2(R) f(R) dR}{\int_0^\infty f(R) dR} \quad (3.36)$$

où $V(R)$ est le volume de la particule de rayon R . Alors que la moyenne sur M_W est appelée moyenne en poids, celle sur R_g est une moyenne en z , favorisant largement les grandes tailles. Pour un système de sphères polydisperses, on aura :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{3}{5} \frac{\langle R_g^8 \rangle}{\langle R_g^6 \rangle} \quad (3.37)$$

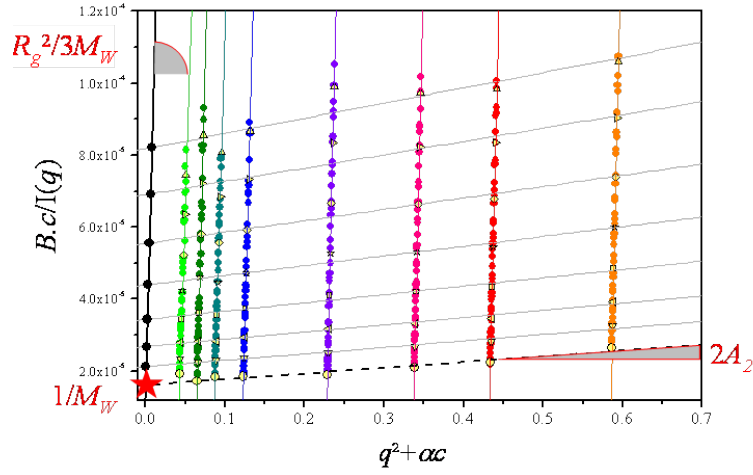


FIGURE 3.5 – Diagramme de Zimm : représentation de l'équation 3.31 pour plusieurs concentrations d'asphaltènes dans le RSV à 130°C. Ligne pointillée : extrapolation à $q = 0$; Ligne pleine noire : extrapolation à $c = 0$.

où $\langle R_g^k \rangle = \int_0^\infty R_g^k(R) f(R) dR$.

3.2.3.4 Exemples de facteurs de forme et de facteurs de structure

Facteur de forme Pour des géométries simples, le facteur de forme peut être défini par des expressions analytiques [116].

Dans le cas des sphères de rayon R :

$$F^2(q) = \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (3.38)$$

Dans le cas des cylindres de hauteur H et de rayon R :

$$F^2(q) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{(\sin(qH \cos \alpha))/2}{(qH \cos \alpha)/2} \times \frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \right]^2 \sin \alpha d\alpha \quad (3.39)$$

où $J_1(x)$ est la fonction de Bessel de premier ordre.

Facteur de structure Quelques facteurs de structure sont développés sous forme analytique. C'est le cas pour les organisations fractales [33; 60; 152]. Le terme *fractal* fait référence à une organisation présentant une invariance d'échelle sur une échelle de taille donnée. Le flocon de neige ainsi que le chou Romanesco présentent des structures fractales, pour ne citer que ces deux exemples (Figure 3.6). Ce sont des structures auto-similaires, c'est-à-dire que leur organisation ne dépend pas de l'échelle caractéristique d'observation.

Dans le cas de fractals de masse, la masse M dans une sphère de rayon r suit une loi de puissance $M(r) \propto r^D$. D est appelée *dimension fractale*. La densité de matière à une distance r du centre d'une sous-unité varie comme r^{D-3} . La transformée de Fourier donne :

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (3.40)$$

Dans le cas de fractals de surface, l'intensité s'exprime à l'aide de la dimension fractale de surface D_S comme :

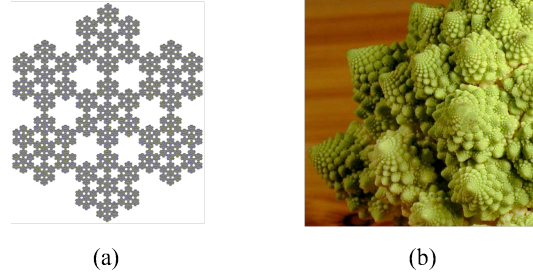
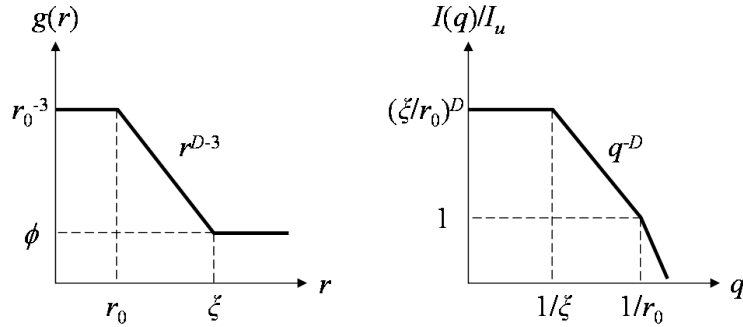


FIGURE 3.6 – Flocon de neige (a) et chou Romanesco (b), caractéristiques d’une structure fractale.

$$I(q) \propto q^{6-D_S} \quad (3.41)$$

Les agrégats fractals de masse sont caractérisés par $1 < D < 3$ tandis que pour les agrégats fractals de surface $3 < D_S < 4$. Les agrégats assemblés en fractals de masse se présentent sous la forme d’une agrégation de sous-unités, ou particules primaires. En pratique, le comportement fractal a pour borne inférieure la dimension caractéristique de l’unité primaire r_0 , et pour borne supérieure la distance de coupure ξ , là où l’agrégation fractale s’arrête. Dans une représentation logarithmique de l’intensité diffusée, la pente indique directement la dimension fractale, qui doit être observée sur une décade en q au minimum pour que la notion d’invariance d’échelle ait un sens. Ces longueurs caractéristiques sont illustrées Figure 3.7 dans l’espace direct et dans l’espace réciproque.

FIGURE 3.7 – Fonction de corrélation de paire $g(r)$ pour un agrégat qui possède une organisation fractale entre les longueurs r_0 et ξ (espace direct). Intensité diffusée correspondant à $g(r)$, divisée par l’intensité de diffusion de la sous-unité (espace réciproque) (à partir de Cabane [33]).

Le facteur de structure de particules fractales, explicité par Teixeira [152], peut s’écrire en fonction des trois paramètres, D , r_0 et ξ :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{qr_0^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q^2\xi^2)]^{(D-1)/2}} \times \sin \left[(D-1) \tan^{-1}(q\xi) \right] \quad (3.42)$$

où Γ est définie telle que $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$.

La définition de ξ est qualitative. Elle correspond à la distance caractéristique au delà de laquelle l’agrégat ne peut plus être décrit par une loi fractale. En d’autres termes, c’est une dimension caractéristique de la taille des particules [142]. En comparaison à la loi de Guinier, ξ est relié au rayon de giration par [152] :

$$\xi^2 = \frac{2R_g^2}{D(D+1)} \quad (3.43)$$

Le choix de r_0 n'est pas direct, il est relié au rayon de la particule individuelle sans être ce rayon exact.

3.2.4 Modélisation des spectres expérimentaux

Cette méthode indirecte consiste à comparer les courbes expérimentales à des courbes théoriques calculées pour des particules modèles de formes géométriques variées (sphère, disque, cylindre). Cette comparaison vise à ajuster, en forme et en intensité, les courbes théoriques aux courbes expérimentales dans tous les domaines de q observés, en faisant varier les paramètres géométriques du modèle. Il faut d'abord choisir un modèle, indiqué par les lois caractéristiques ou par les résultats d'études préliminaires, et établir le facteur de forme et le facteur de structure en fonction de q ainsi que la valeur du terme de contraste qui conditionne l'intensité diffusée. C'est donc une approche dépendante d'un modèle.

Plusieurs modèles peuvent conduire à une même allure du spectre d'intensité en fonction de q . Lorsque l'expérience permet d'obtenir les spectres de diffusion d'un système sous plusieurs conditions, c'est-à-dire plusieurs points de vue (rayons X, neutrons, variation de contraste), le système est contraint. Des algorithmes de calcul permettent de trouver les paramètres optimaux d'une fonction théorique de $I(q)$ qui répondent au mieux à tous les spectres expérimentaux. Cela permet d'éliminer des solutions, qui étaient initialement représentatives d'une des conditions prise à part. La sélectivité du modèle obtenu est augmentée.

3.2.5 Protocoles expérimentaux

3.2.5.1 Mesures SAXS

À IFPEN L'équipement SAXS développé au laboratoire à IFPEN est équipé d'une anode tournante en cuivre (MicroMax-007, Rigaku) opérant à 0,8 kW. Le rayonnement polychromatique sortant est ensuite réfléchi sur un miroir parabolique multi-couches (Fox-2D, Xenocs). Le rôle du miroir est d'éliminer la raie K_β du cuivre et ne laisser passer que la raie K_α dont $\lambda_{CuK_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, ainsi que de rendre le faisceau parallèle. Le flux de photons en sortie de miroir est estimé à 10^9 photons/s dans une section d' 1 mm^2 . Le faisceau est ensuite collimaté par deux paires de fentes anti-diffusantes (Xenocs) avant de traverser l'échantillon. Les photons diffusés par l'échantillon sont collectés par un détecteur 2D multi-fils proportionnel, à gaz (Molecular Metrology, Rigaku). À ce détecteur est associé un *beam stop* permettant de protéger le détecteur du faisceau direct. Sur ce *beam stop* est installée une *pin diode* liée à un pico-ampèremètre qui permet de mesurer en permanence l'intensité transmise. Une distance échantillon modulable entre 0,65 m et 1,5 m permet d'accéder à une gamme de q comprise entre 8×10^{-3} et $8 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

Procédure de traitement de données Les intensités diffusées sont normalisées par l'épaisseur de l'échantillon, le temps de mesure et la transmission. Les calibrations sont faites à l'aide d'échantillons de référence : le toluène pour la calibration en intensité, et le bécénate d'argent (AgBe) pour la calibration en q .

À l'ESRF sur ID02 Sur la ligne ID02 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble), des longueurs d'onde comprises entre $0,62 < \lambda < 1,55 \text{ \AA}$ peuvent être sélectionnées, correspondant à des énergies situées entre 8 et 20 keV. Les mesures ont été faites à $\lambda = 1 \text{ \AA}$ et le flux est de 2×10^{13} photons/s. La caméra CCD (Charge-Coupled Device) FReLoN (Fast Readout Low Noise)

est un détecteur à lecture rapide et faible bruit qui a été développé à l'ESRF pour les applications nécessitant une résolution spatiale très fine. Deux distances échantillon/détecteur de 1 m et 10 m permettent de balayer une gamme de q allant de $8,8 \times 10^{-4}$ à $5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

Procédure de traitement de données Au cours de l'acquisition, les corrections standard sont opérées. La transmission et le moniteur ainsi que l'efficacité du détecteur et sa distortion sont pris en compte. La mesure d'un échantillon d'H₂O sert à la calibration en intensité. L'intensité est normalisée par l'épaisseur de l'échantillon pour obtenir des spectres $I = f(q)$ en intensité absolue (cm^{-1}).

3.2.5.2 Mesures SANS

Au LLB sur PAXE Le spectromètre PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay est associé au réacteur Orphée. Il est équipé d'un multi-détecteur XY rempli de trifluorure de bore (BF₃). Un sélecteur mécanique permet de fixer la longueur d'onde entre 4 et 25 Å. La distance échantillon/détecteur est modulable entre 0,8 et 5 m pour balayer une gamme de q allant de 2×10^{-3} à $6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. L'échantillon est placé dans une cellule Hellma en quartz de 2 mm.

À l'ILL sur D22 Le spectromètre D22 de l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) est équipé d'un détecteur 2D à hélium (³He). La longueur d'onde est modulable entre 4,5 et 20 Å. La distance échantillon/détecteur peut être choisie entre 1.3 et 18 m ce qui permet d'accéder à une gamme de q de $1,5 \times 10^{-4}$ à 1 \AA^{-1} . Dans cette étude, nous avons fixé $\lambda = 6 \text{ \AA}$ et deux distances de 4 et 8 m pour accéder à une gamme de q entre 6×10^{-3} et $6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. L'échantillon est placé dans une cellule Hellma en quartz de 5 mm.

Procédure de traitement de données Le traitement de données a été mis en œuvre selon les procédures normalisées, notamment celles décrites dans [60]. Un échantillon d'H₂O est employé pour calibrer l'intensité. Les intensités diffusées sont normalisées par le moniteur, l'épaisseur de la cuve et la transmission. Le bruit de fond incohérent est soustrait en mesurant la valeur du plateau à grands q . Dans le cas d'échantillons concentrés en hydrogène, une procédure de soustraction de l'incohérent est décrite en Annexe A.

3.2.5.3 Environnements échantillon

En fonction du type d'échantillon étudié et des caractéristiques du rayonnement, plusieurs environnements échantillon ont été utilisés et développés.

Choix de l'épaisseur d'échantillon L'épaisseur de l'échantillon correspondant au trajet optique doit être optimisée : elle doit être grande pour avoir un nombre de photons diffusés suffisamment grand, mais le faisceau sera également atténué par une trop grande épaisseur d'échantillon. L'intensité diffusée I répond à l'équation suivante :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\Delta N(q)}{eT_r} \frac{1}{N_0 d\Omega} \quad (3.44)$$

où V est le volume irradié, $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace de diffusion, ΔN est le nombre de photons diffusés par seconde et N_0 est le nombre de photons incidents. $d\Omega$ est l'angle solide du détecteur, e est l'épaisseur traversée et T_r est la transmission de l'échantillon. C'est le produit eT_r qui doit être maximisé pour optimiser I .

La transmission T_r d'un échantillon se détermine expérimentalement comme le rapport de l'intensité transmise et de l'intensité incidente : $T_r = I_t/I(0)$. Elle peut également se calculer par la loi de Beer-Lambert : $T_r = \exp(-\mu e)$, où μ représente le coefficient d'absorption linéaire qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement et e est l'épaisseur de l'échantillon. μ se calcule à partir de la composition chimique de l'échantillon. Pour maximiser eT_r , il faut donc que $e = 1/\mu$ pour ainsi se rapprocher de $T_r = \exp(-1) = 0,37$.

En connaissant la transmission expérimentale, on peut donc déterminer l'épaisseur de l'échantillon. C'est notamment intéressant dans le cas des poudres, où il faut tenir compte de la matière réellement traversée par le faisceau et non pas de l'épaisseur apparente [143].

Cellule d'écoulement : Cet environnement présenté Figure 3.8 est adapté aux solutions. Il est monté d'un capillaire unique en quartz, et de tubes flexibles qui permettent l'injection de l'échantillon ainsi que l'injection de solvant pour le nettoyage. Son épaisseur est calibrée en mesurant la transmission aux rayons X d'un solvant de référence.

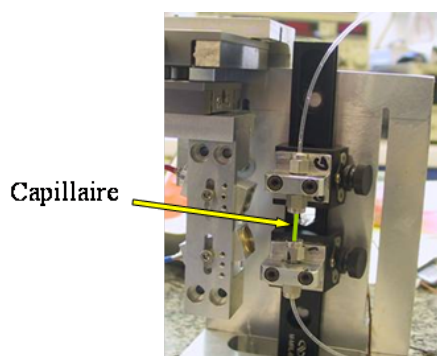


FIGURE 3.8 – Cellule d'écoulement faite d'un capillaire de quartz.

Cellule température et platine chauffante : Pour mettre en œuvre des échantillons visqueux tels que les résidus pétroliers, et pour leur étude à haute température, une cellule adaptée a été développée. Les principaux critères de fabrication de cette cellule sont :

1. Une bonne conduction de la chaleur,
2. Des fenêtres qui offrent une bonne transmission aux rayons X et une faible diffusion,
3. Une épaisseur optimisée aux résidus pétroliers pour des mesures SAXS,
4. Une utilisation pratique pour la manipulation de produits visqueux,
5. Une étanchéité aux produits lourds et aux solvants en température (jusqu'à 350°C).

Le résultat est présenté Figure 3.9. La cellule en laiton, munie de fenêtres de mica, est fixée sur une platine chauffante commerciale (HFS350V-MU, Linkam) qui est pilotée par un contrôleur. Le tout est placé sur le banc de rayons X. La platine permet de contrôler la température de l'échantillon entre -196 et 350°C grâce à des rampes de température.

La qualification de la cellule a consisté en des tests d'étanchéité en température. La calibration de la température a également été réalisée à l'aide d'un thermocouple placé dans l'échantillon. Le gradient de température entre la face contre la platine chauffante et la face à l'air libre a été quantifié par la mesure de l'écart de température de fonte de cristaux, en face inférieure et supérieure, cristaux dont la température de fusion est connue. Ce gradient est de 0,8°C à 100°C. La variation de l'épaisseur

avec la température a été évaluée par la mesure de la transmission en fonction de la température pour plusieurs huiles ($e = 1,86 \pm 0,03$ mm).

L'ensemble cellule + platine est transportable. Cet environnement a notamment été utilisé lors des mesures USAXS-SAXS-WAXS sur ID02 (ESRF).

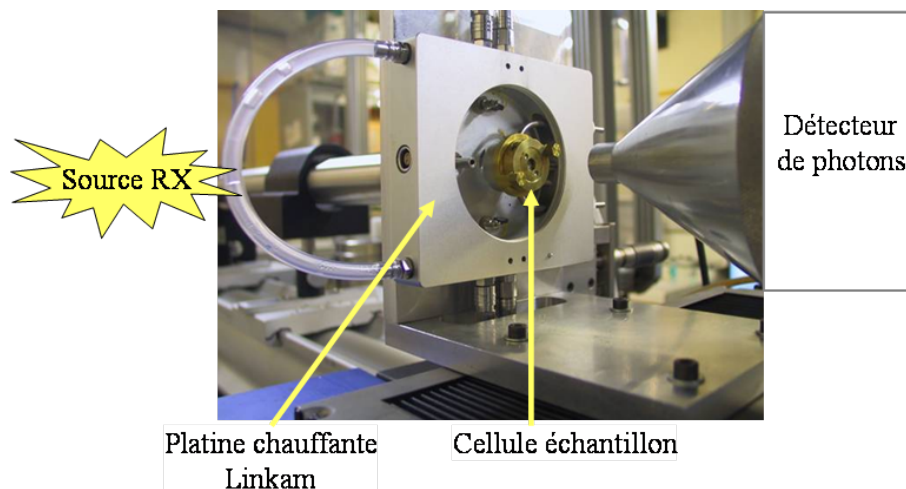


FIGURE 3.9 – Montage SAXS, platine chauffante Linkam et cellule échantillon développée pour les mesures SAXS de résidus pétroliers en température.

3.2.6 Aux bornes du SAXS : l'USAXS et le WAXS

Au delà des domaines de q balayés par la technique SAXS, le Wide Angle X ray Scattering (WAXS) ainsi que l'Ultra Small Angle X ray Scattering (USAXS) permettent d'explorer des domaines de taille étendus.

3.2.6.1 Le WAXS

La technique WAXS est équivalente à la Diffraction de Rayons X (DRX). Elle a été mise en œuvre sur l'instrument ID02 de l'ESRF, simultanément aux mesures SAXS. Un détecteur WAXS (caméra Avix PCCD-4284) est placé près de l'échantillon, sans gêner le passage du faisceau diffusé vers le détecteur SAXS. Le domaine d'observation en q se situe entre $3,4 \times 10^{-1}$ et 4 \AA^{-1} . Les corrections géométriques et de distortion sont effectuées au cours de l'acquisition. Un étalon cristallin de PBBA (poly-n-benzyl-L-aspartate) est utilisé pour la calibration en q .

3.2.6.2 L'USAXS

La technique USAXS requiert un montage à part mais se sert du rayonnement synchrotron. Elle a été mise en œuvre sur ID02 (ESRF) grâce au montage Bonse-Hart développé par Diat et col. [41] et optimisé au cours des années par Szutcki et col. [148]. Il est équipé de deux paires de cristaux Si-220 à triple réflexion, en mode monochromateur et analyseur respectivement, placés de part et d'autre de l'échantillon. Le bruit de fond parasite sur les bords de la *rocking curve* est nettement réduit par l'emploi des double-cristaux à haute qualité de surface. Un troisième cristal Si-111 à double réflexion, en mode analyseur, est placé de manière orthogonale aux deux premiers pour éviter un effet de floutage du faisceau diffusé. Le détecteur est une APD (avalanche photodiode). Le domaine d'observation en q se situe entre 3×10^{-4} et $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Contrairement aux mesures par SAXS, la gamme de vecteur de diffusion est sondée de manière séquentielle par balayage d'angle du double cristal analyseur.

3.3 La diffusion dynamique de la lumière

3.3.1 Rappels et procédure de traitement de données

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) a pour objectif de mesurer le coefficient de self-diffusion des particules en mouvement brownien, puis de calculer leur rayon hydrodynamique par la loi de Stokes-Einstein, en l'absence d'interaction entre particules.

La mesure du coefficient de self-diffusion par DLS consiste à enregistrer les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par l'échantillon à un angle fixe 2θ . La fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée décroît comme une exponentielle du temps τ pour une solution de particules monodisperses sans interaction, et s'écrit :

$$g_2(\tau) = \exp(-2D_f q^2 \tau) \quad (3.45)$$

où D_f est le coefficient de self-diffusion des particules, q est le vecteur d'onde, relié à l'angle 2θ par $q = \frac{4\pi n \sin \theta}{\lambda_0}$, avec n l'indice de réfraction du milieu et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement dans le vide.

Pour un système polydisperse, $g_2(\tau)$ peut s'écrire sous la forme d'une décroissance multi-exponentielle, dont la décomposition nécessite un traitement particulier [16; 164]. Ceci est réalisé par l'utilisation combinée de la transformée de Laplace et des approximants de Padé, traitement qui ne requière pas d'hypothèse *a priori* sur le nombre de constituants. Les derniers modèles d'inversion que nous avons utilisés sont mis en œuvre à l'aide des programmes informatiques développés par la société Cordouan.

3.3.2 Dimensions hydrodynamiques

La loi de Stokes-Einstein établit le lien entre le coefficient de self-diffusion d'une particule D_f et son rayon hydrodynamique R_H , en régime dilué :

$$D_f = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3.46)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, et η est la viscosité dynamique du solvant.

3.3.3 Protocoles expérimentaux

Montage commercial Vasco Les mesures par DLS ont été mises en œuvre sur un granulomètre construit autour d'une géométrie de rétrodiffusion de lumière (Vasco, Cordouan, Figure 3.11) dont le schéma est illustré Figure 3.10a. La longueur d'onde du faisceau incident est de 656 nm, le faisceau se réfléchit sur un prisme et atteint un film mince d'échantillon. La lumière rétrodiffusée est collectée à 135° par un détecteur APD (Avalanche Photodiode). Ce système est adapté aux solutions opaques et concentrées [167].

Montage modifié Un second montage a été développé pour limiter la présence du signal de fluorescence observé pour des solutions d'asphaltènes. Le schéma de ce montage est présenté Figure 3.10b, où un filtre passe-bande a été placé entre le faisceau diffusé et le détecteur. Ce filtre commercial (Fb 660-10, Thorlabs) est centré en 660 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm. La longueur d'onde du faisceau incident est de 656 nm. Le laser traverse une cellule Hellma en quartz contenant la solution d'asphaltènes et le faisceau diffusé est collecté à 90° . Le signal est enregistré par un photodétecteur APD.

Compte tenu du caractère absorbant des solutions, nous avons minimisé les trajets optiques d'excitation et de collecte en travaillant sur le bord interne de la cellule (voir schéma 3.10b).

Mode homodyne Afin de se placer dans une configuration où seul le mode homodyne contribue à l'intensité diffusée, nous avons pris soin d'isoler la lumière diffusée par l'échantillon de celle diffusée par les interfaces de la cuve, pour éviter tout phénomène de mixage hétérodyne avec la source laser. Ceci est facilité sur notre montage par l'injection d'une source de lumière dans la fibre de collecte et l'observation directe du lieu et du volume de mesure de l'intensité diffusée. Pour les mêmes raisons, les solutions sont filtrées (à $0,45\ \mu\text{m}$) afin d'éviter que des poussières ou des particules minérales ne soient perçues comme des oscillateurs locaux et polluent le signal par une contribution hétérodyne.

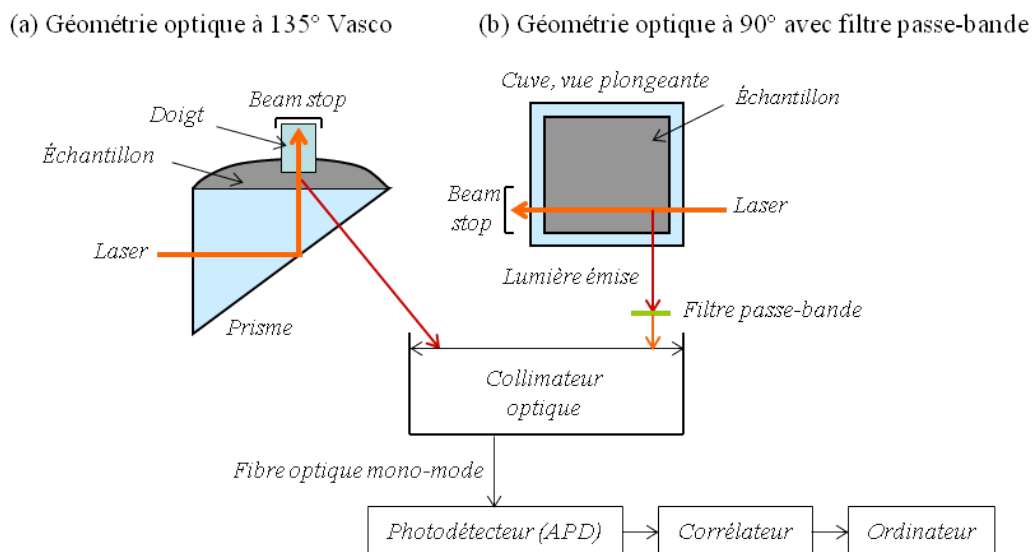


FIGURE 3.10 – Schéma des montages optiques de diffusion dynamique de la lumière : (a) montage commercial Vasco à 135°; (b) montage modifié à 90° avec filtre passe-bande.

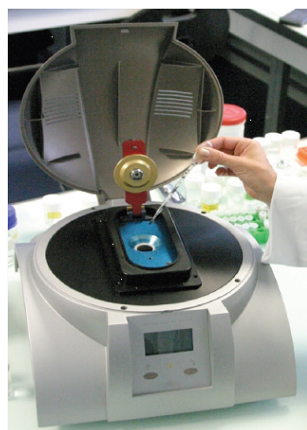


FIGURE 3.11 – Appareil Vasco pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière (Cordouan Tech.).

3.4 Rhéologie des suspensions colloïdales

Ces rappels théoriques sont centrés sur un cas particulier de la rhéologie : le cas des suspensions colloïdales, présentant un comportement newtonien. Des explications plus étendues sur la rhéologie en générale peuvent être consultées notamment à la référence [18].

3.4.1 Définition newtonienne de la viscosité de cisaillement

L'écoulement simple est celui où le fluide est enfermé entre deux plans parallèles infinis. L'un des plans est immobile, l'autre est entraîné par une vitesse v_y uniforme sous l'action d'une force tangentielle F_y . Ce déplacement se communique aux couches de fluide inférieures qui peuvent glisser les unes sur les autres, à l'image d'un jeu de cartes. Seules les couches fluides directement en contact avec les surfaces solides ne glissent pas, leur vitesse par rapport aux parois est toujours nulle : c'est une hypothèse fondamentale qui doit être vérifiée expérimentalement. Il existe cependant des exemples où cette hypothèse n'est plus strictement vérifiée, c'est ce qu'on appelle le "glissement à la paroi".

La force motrice agissant sur un élément d'aire $dA = dx dy$ est égale à la force de frottement visqueux. On obtient la loi de Newton :

$$\frac{dF_y}{dA} = \eta \frac{dv_y}{dz} \quad (3.47)$$

soit

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.48)$$

L'expression ainsi obtenue relie la contrainte de cisaillement τ (en Pa) au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}), appelé aussi vitesse de cisaillement, et à la viscosité de cisaillement η (en Pa.s), ou viscosité dynamique (le plus souvent appelée simplement viscosité). La relation 3.48 n'est valable que si l'écoulement est laminaire. La viscosité caractérise donc l'aptitude d'un fluide à s'écouler.

Les fluides dits newtoniens vérifient l'équation 3.48, c'est-à-dire que leur viscosité est indépendante de $\dot{\gamma}$ (et donc de τ). Pour les autres fluides, dits non newtoniens, l'équation 3.48 définit une viscosité de cisaillement apparente.

3.4.2 Viscosité des suspensions

Équation d'Einstein Dans le cas des suspensions, on définit la viscosité relative η_r comme le rapport de la viscosité absolue de la suspension η sur la viscosité de la phase continue η_0 :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3.49)$$

Selon les principes de l'hydrodynamique, la viscosité relative peut être écrite suivant l'expression :

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi + k_1\phi^2 + \dots \quad (3.50)$$

où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque, caractéristique de la forme des particules [83], ϕ est la fraction volumique des particules et k_1 est une constante. Pour des particules sphériques et sans interaction, c'est-à-dire en régime dilué ($\phi < 10\%$), $[\eta] = 2,5$, conduisant à l'équation d'Einstein :

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (3.51)$$

Modèle de Roscoe En présence d'interaction, l'équation 3.51 n'est plus valable. Un grand nombre de modèles sont proposés, dont celui de Roscoe [130] qui montre que, pour une suspension de particules

sphériques concentrées :

$$\eta_r = (1 - \phi)^{-2,5} \quad (3.52)$$

Modèle de Pal-Rhodes En affirmant que dans la majorité des cas, les particules sont solvatées, Pal et Rhodes [115] définissent une fraction volumique effective ϕ_{eff} à prendre en compte en introduisant une constante de solvation K telle que :

$$\phi_{\text{eff}} = K\phi \quad (3.53)$$

L'équation 3.52 peut donc être réécrite selon le modèle de Pal-Rhodes :

$$\eta_r = (1 - K\phi)^{-2,5} \quad (3.54)$$

Le tracé de $\eta_r^{1/2,5}$ en fonction de ϕ permet d'obtenir une droite d'ordonnée à l'origine égale à 1 et de pente $-K$. Dans le cas de particules non-sphériques, la forme des particules peut être évaluée en remplaçant 2,5 par ν , le facteur de forme, et en déterminant la valeur de ν contribuant au meilleur alignement des points dans le tracé $\eta_r^{1/2,5}$ en fonction de ϕ .

La viscosité intrinsèque sera plus importante sous l'action de la solvation des particules qui ont une taille apparente plus grande. Dans le cas de particules sphériques :

$$[\eta] = 2,5K \quad (3.55)$$

Modèle de Krieger-Dougherty Selon l'équation 3.54, la viscosité relative diverge quand la fraction volumique effective ($K\phi$) approche l'unité. Cependant la viscosité diverge bien avant $\phi = 1$, en fonction de la forme des particules, de leur taille et de leur polydispersité. L'équation de Krieger-Dougherty [83] est une autre représentation semi-empirique de la viscosité relative en fonction de la concentration. Elle prend en compte un effet d'encombrement par l'intermédiaire d'une fraction volumique maximale ϕ_{max} , à laquelle la viscosité relative diverge. L'expression s'écrit :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{max}}}\right)^{-2,5} \quad (3.56)$$

Les représentations de Pal-Rhodes, équation 3.54, et de Krieger-Dougherty, équation 3.56, montrent que l'effet de solvation et l'effet d'encombrement sont tous les deux présents et ne peuvent être dissociés uniquement à partir des données de viscosité. En ce sens, la Figure 3.12 schématise les effets cumulés des différentes propriétés de la suspension. La viscosité d'une suspension de particules solides dans un liquide dépend de plusieurs paramètres : la viscosité de la phase continue, la forme, la taille et la concentration des particules, leur solvation, leur polydispersité, ainsi que la température, agissant également sur les interactions entre particules.

3.4.3 Protocole expérimental

Les mesures de viscosité des résidus sous vide en température ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000, TA Instruments) équipé d'un four (ETC) opérant jusqu'à 600°C sous une circulation d'azote gazeux. Une géométrie plan supérieur/plan inférieur de 25/40 mm est utilisée avec un entrefer de 1 mm (voir Figure 3.13). Un taux de cisaillement est appliqué entre 5 et 316 s⁻¹, correspondant au domaine newtonien pour les températures étudiées. Une rampe de température entre 80°C et 240°C est programmée à 10°C/min avec une stabilisation de 10 min avant la mesure.

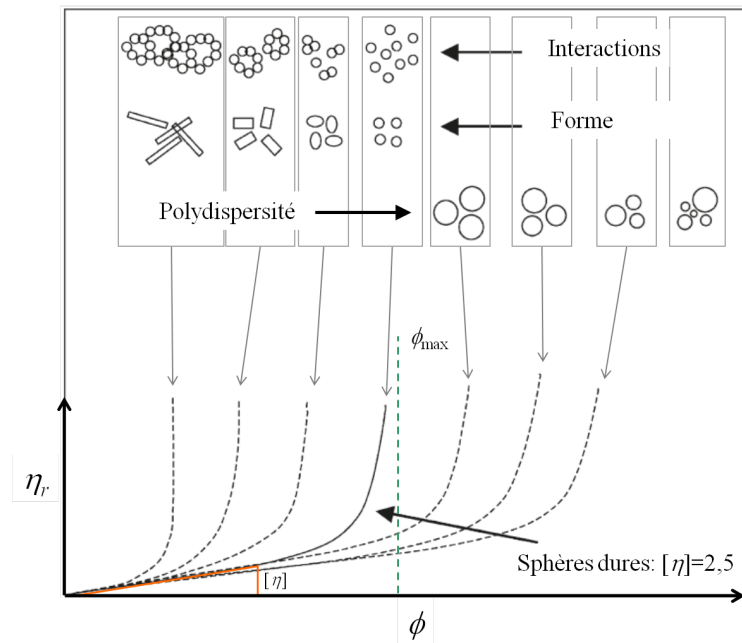


FIGURE 3.12 – Schéma de l'effet des différentes caractéristiques des particules sur la viscosité relative des suspensions colloïdales, selon le modèle de Krieger-Dougherty [83] (à partir de Hasan et col. [66]).

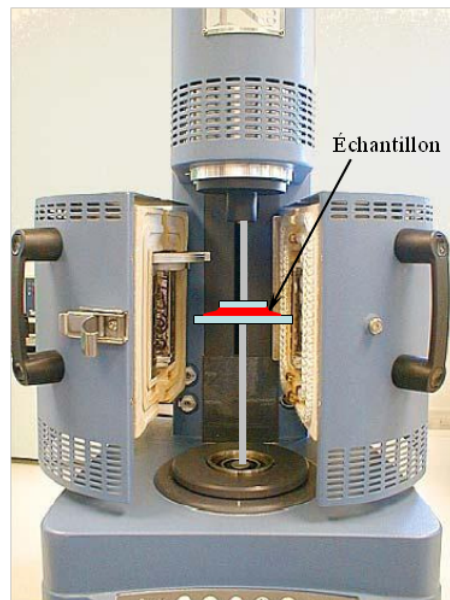


FIGURE 3.13 – Rhéomètre AR2000 équipé du four ETC et schéma de la géométrie plan/plan de 25/40 mm. L'échantillon de RSV est indiqué dans l'entrefer et son profil correspond à son étalement aux températures mises en œuvre.

3.5 Bilan sur les techniques expérimentales

Le choix des techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre a été fait au regard des propriétés spécifiques des asphaltènes et des résidus pétroliers, dans le but de décrire leur structure de l'angström au micron. La diffusion de rayonnements aux petits angles (X et neutrons) pourra permettre de surmonter le caractère opaque des solutions d'asphaltènes, en révélant leur structure par l'interaction rayonnement/matière propre à chaque type de rayonnement.

L'analyse multi-échelle des résidus sous vide pourra être mise en œuvre grâce à la diffusion de rayons X balayant une large gamme de vecteurs de diffusion, notamment par la juxtaposition de l'USAXS, du SAXS et du WAXS.

Grâce au développement d'un environnement échantillon adapté, les résidus sous vide pourront être analysés à des températures atteignant 350°C. L'étude de la rhéologie des systèmes pourra être faite en température, par l'emploi d'une enceinte chauffante permettant également d'atteindre ces conditions de température.

En tout premier lieu, c'est par l'analyse de la dynamique des solutions d'asphaltènes grâce à la diffusion dynamique de lumière, que l'approche colloïdale, largement appliquée au traitement des données de diffusion statique de rayonnement, pourra être validée.

Chapitre 4

Matériel et préparations

Le résidu sous vide (RSV) employé tout au long de cette étude est de type **Safaniya**, provenant d'un champ d'Arabie Saoudite. Il correspond à une coupe de distillation à très haute température estimée à plus de 550°C (voir Figure 1.2). Le Tableau 4.1 détaille l'analyse SARA (cf. section 1.2.2).

TABLEAU 4.1 – *Analyse SARA du RSV Safaniya.*

Saturés	10	%m
Aromatiques	50	%m
Résines C7	26,6	%m
Asphaltènes C7	13,4	%m

4.1 Séparation du Résidu Sous Vide

4.1.1 Séparation chimique : le désasphaltage

Pour séparer les asphaltènes du RSV, des désasphaltages au *n*-pentane (*n*C5) et au *n*-heptane (*n*C7) ont été réalisés selon la norme **NF T60 115**. 40 volumes de solvant sont ajoutés pour 1 volume de RSV à séparer. Le mélange est porté à la température de reflux du solvant (31°C et 98°C pour le *n*C5 et le *n*C7 respectivement) sous agitation pendant 20 min, puis filtré à chaud à travers une membrane Millipore de 0,45 μm .

Les asphaltènes Le filtre et le rétentat sont séchés dans une étuve à 80°C jusqu'à obtenir un poids constant. La poudre restante représente les asphaltènes (AC5 ou AC7 pour une séparation au *n*C5 ou au *n*C7).

Les maltènes Le solvant du filtrat est évaporé à l'aide d'un Rotavapor à pression contrôlée, puis séché dans une étuve à 80°C jusqu'à obtenir un poids constant. La partie non distillée représente les maltènes (MC5 ou MC7 pour une séparation au *n*C5 ou au *n*C7).

Bilan matière Le bilan matière est fait en comparant la somme "masse d'asphaltènes + masse de maltènes" à la masse du RSV désasphalté. Les bilans matières sont proches de 99%. La teneur en asphaltènes du RSV est calculée par la masse de poudre récupérée sur la masse totale de RSV désasphalté. La teneur en maltènes correspond au complémentaire des asphaltènes.

Purification des asphaltènes Pour l'étude des asphaltènes C7 en solution, le désasphaltage est suivi d'une étape de purification additionnelle, du type lavage au Soxhlet. C'est le procédé nommé *Kumagawa* qui est employé, dont le schéma est présenté Figure 4.1. Il permet d'éliminer toutes les paraffines qui auraient cristallisé pendant l'étape de filtration précédente, et d'éliminer toutes les résines résiduelles. C'est un lavage à la température de reflux de l'heptane, dont les vapeurs condensées retombent dans la cartouche remplie de poudre d'asphaltènes. L'avantage de ce type de montage vient du fait que les vapeurs sont en contact avec la cartouche, le lavage se fait donc réellement à la température de reflux du solvant et non pas à quelques degrés en dessous comme dans le cas du Soxhlet.

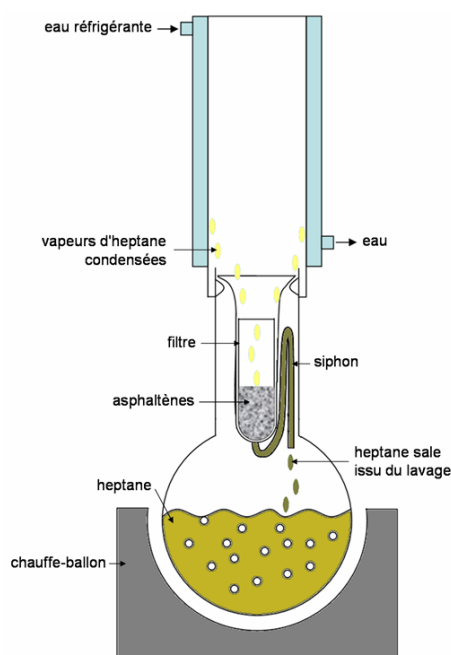


FIGURE 4.1 – Procédé de purification des asphaltènes par Kumagawa.

Les caractéristiques physico-chimiques du RSV Safaniya et de ses fractions sont regroupées dans le Tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Analyse physico-chimique du RSV Safaniya et de ses fractions (AC5 et AC7 : asphaltènes séparés au *n*-pentane et au *n*-heptane, et MC5 et MC7 : maltènes séparés au *n*-pentane et au *n*-heptane). Analyses élémentaires et masses volumiques déterminées selon les procédures détaillées aux sections 3.1.1 et 3.1.2.

		RSV Safaniya	AC5	AC7	MC5	MC7
C	(%m)	83,9	81,8	82,5	83,7	83,4
H	(%m)	10,5	7,8	7,6	11,0	10,5
N	(%m)	0,4	0,7	1,0	0,2	0,3
O	(%m)	0,4	1,2	1,3	0,5	0,6
S	(%m)	5,3	8,0	7,6	4,7	5,2
Ni	(ppm)	175				
V	(ppm)	580				
H/C		1,48	1,13	1,09	1,56	1,50
Masse volumique à 20°C	(g/cm ³)	1,027	1,173	1,195	0,985	1,005

4.1.2 Séparation physique : la nanofiltration

Pour séparer les agrégats du RSV, des expériences de nanofiltration ont été mises en œuvre à l'Université d'Alberta (Canada), à l'aide de membranes en céramique. Le protocole détaillé est décrit par Zhao et Shaw [171] et illustré Figure 4.2. Après une purge de l'enceinte à l'azote, le RSV est filtré à 200°C, sans addition de solvant. Des membranes de tailles de pores 5, 10 nm (alumine γ) ainsi que 20, 50 et 100 nm (zircone) ont été utilisées. La filtration se déroule à une pression qui est proche de la pression atmosphérique (inférieure à 7 bars), ce qui implique des temps de filtration longs. À titre d'exemple, la filtration de 26 g de RSV à travers la membrane de 20 nm a nécessité 22 jours.

Les couples perméats/rétentats obtenus sont présentés Figure 4.3. Les rétentats se présentent sous la forme d'une poudre collante, alors que les perméats sont des pâtes fluides à température ambiante.

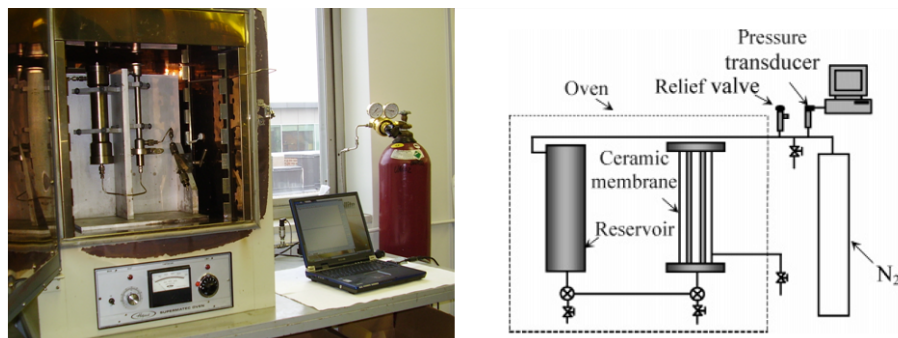


FIGURE 4.2 – Photographie et schéma du procédé de nanofiltration (Université d'Alberta, Canada).

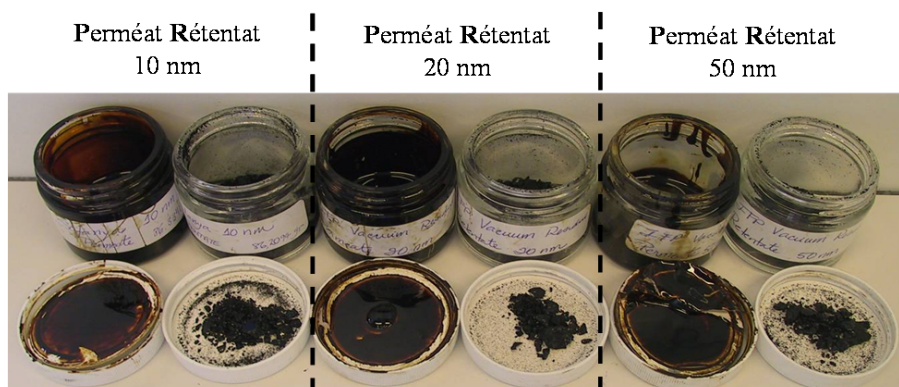


FIGURE 4.3 – Couples perméats/rétentats issus de la nanofiltration du RSV à 200°C (Université d'Alberta, Canada).

4.2 Asphaltènes en solvant modèle

La préparation des solutions d'asphaltènes diluées ($\phi < 0,06$), se fait par dissolution de la poudre d'asphaltènes dans le solvant. Les échantillons sont préparés plus d'une semaine avant les mesures pour éviter tout phénomène cinétique durant les mesures. Les solvants employés, en fonction de l'objectif de l'étude, sont le toluène et le 1-méthylnaphtalène (1MN) :

- o Toluène C_7H_8 (Rectapur, VWR International)
- o Toluène C_7H_8 anhydre : un tamis moléculaire de 4 Å est placé dans le solvant pour piéger les molécules d'eau résiduelle (voir section 5.3).

- o Toluène C_7H_8 hydraté H_2O : le toluène est mis en contact avec de l'eau dans une ampoule à décanter pour le saturer en eau (voir section 5.11).
- o Toluène deutéré C_7D_8 : 99,9 % atomique en deuterium (Eurisotop).
- o Toluène deutéré C_7D_8 anhydre : un tamis moléculaire de 4 Å est placé dans le solvant pour piéger les molécules d'eau résiduelle (voir section 5.3).
- o Toluène deutéré C_7D_8 hydraté D_2O (Eurisotop) : le toluène est mis en contact avec de l'eau lourde dans une ampoule à décanter pour le saturer en eau (voir section 5.11).
- o Toluène deutéré C_7D_8 hydraté D_2O/H_2O : le toluène est mis en contact avec un mélange d'eau lourde et d'eau légère pour le saturer en eau. Le rapport D_2O/H_2O est déterminé pour les besoins de l'expérience SANS, pour atteindre la densité de longueur de diffusion du toluène (voir section 5.11).
- o 1-Méthyl-naphtalène deutéré $C_{11}D_{10}$: 98 % atomique en deuterium (Sigma Aldrich) (voir section 5.7).

4.2.1 Fractionnement par ultracentrifugation

L'ultracentrifugation permet de séparer des particules dont la densité et/ou la masse sont différentes. Elle est utilisée dans cette étude pour fractionner une solution polydisperse d'asphaltènes en plusieurs fractions de polydispersité réduite. Une présentation de la théorie de la centrifugation se trouve en Annexe B.

La solution est constituée d'asphaltènes (AC7) à 3 %m dans du toluène C_7H_8 . La centrifugeuse est de type Beckman Coulter Optima TM L-80 XP équipée d'un rotor SW 32 Ti. La solution est centrifugée pendant 7 h à 32 000 tours/min ce qui correspond à une accélération en milieu de tube de 175 000 g . Au terme de la centrifugation, 7 fractions sont prélevées selon le schéma de la Figure 4.4.

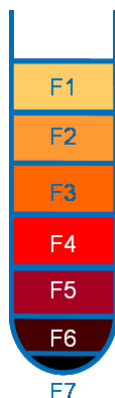


FIGURE 4.4 – Schéma de prélèvement dans le tube de centrifugation.

4.2.2 Solutions concentrées

Dans le cas des solutions concentrées ($\phi > 0,14$), les systèmes sont préparés par évaporation du solvant. Une solution d'asphaltènes C7 dans du toluène est préparée à $\phi_m=0,05$. Une partie aliquote est prélevée et placée dans une ampoule-cœur. L'évaporation d'une quantité définie de solvant est faite à l'aide d'un Rotavapor dont la pression est réduite jusqu'à $P=77$ mbar, et dont le bain est à 50°C. L'ampoule est refermée hermétiquement.

Pour mesurer la concentration en asphaltènes, une fraction est prélevée puis diluée à des concentrations différentes. Les mélanges sont observés par UV visible après un étalonnage préalable afin d'en

déterminer la concentration en asphaltènes. Les fractions volumiques en asphaltènes des échantillons préparés vont de 0,14 à 1.

4.3 Asphaltènes en milieu naturel

Les échantillons d'asphaltènes dans les maltènes sont préparés par dilution du RSV par les maltènes. Le RSV est désasphalté au *n*-pentane pour obtenir une quantité suffisante de maltènes (MC5). Une partie aliquote de RSV est prélevée puis portée à 200°C sous azote, pour limiter l'oxydation. Une quantité donnée de maltènes est ajoutée au RSV. Le mélange est homogénéisé à la spatule sous azote à 200°C pendant 10 min. Les teneurs en asphaltènes C5 vont donc de 0 % (correspondant aux maltènes C5) à 23 %m (correspondant à la concentration du RSV Safaniya).

Troisième partie

Résultats et Discussion

Chapitre 5

Les asphaltènes en solvant modèle

La problématique de cette étude concerne le comportement des asphaltènes dans les résidus sous vide et en conditions de procédés d'hydrotraitement. Cet objectif ne peut être atteint sans comprendre au préalable avec finesse l'organisation structurale des asphaltènes. Pour cela, l'emploi d'un solvant modèle imitant les propriétés du milieu environnant montre son intérêt, les conditions étant plus favorables aux techniques expérimentales.

Un examen de la littérature sur les asphaltènes montre que ces molécules s'organisent pour former des agrégats sur plusieurs échelles de taille. Toutefois, les dimensions relatives aux différents mécanismes d'agrégation ne sont pas clairement identifiées. L'organisation de la matière n'est pas définie. Pour pousser la caractérisation d'un système aussi complexe, le couplage des techniques est sans équivoque. Au cours de cette étude, la technique de diffusion de rayonnements aux petits angles est largement employée car elle s'attache aux domaines de taille d'agrégation décrits dans la littérature. Faire varier le type de rayonnement (X, neutrons) ainsi que les conditions de solvant pour un même échantillon permet de contraindre le système pour décrire l'organisation de la matière de manière sélective.

Cela concerne la première étape de ce chapitre, qui nous permet d'acquérir une connaissance approfondie des différentes échelles d'agrégation des asphaltènes en solvant modèle. Nous définirons précisément ce qu'est le nanoagrégat d'asphaltènes, et comment il est relié aux clusters. Ces deux dimensions seront importantes pour caractériser les propriétés des asphaltènes par la suite. Nous verrons tout au long de la discussion que cette première étape est un point de référence pour la description des asphaltènes en général, ainsi que la description de l'agrégation dans les résidus sous vide, en conditions de procédé.

À partir de cette base essentielle à la suite de l'étude, le concept de concentration de nanoagrégation (CNAC dans la littérature) sera abordé. L'évaluation de la loi de gonflement, à des concentrations très élevées, viendra appuyer la description du nanoagrégat. La température quant à elle sera employée comme un levier pour mettre en évidence les deux dimensions caractéristiques de l'agrégation des asphaltènes : les nanoagrégats et les clusters.

La polydispersité et l'hétérogénéité chimique des molécules est sans aucun doute une barrière pour ces descriptions fines, il faut pouvoir s'en affranchir par des techniques de fractionnement. Avec des indices de polydispersité plus faibles, chaque fraction pourra être analysée finement. L'analyse de la polydispersité apportera des données expérimentales d'intérêt. Les forces d'interaction à l'origine de l'agrégation seront mises en évidence par l'étude de l'hétérogénéité chimique des fractions d'asphaltènes.

Avant toute chose, il est nécessaire de savoir comment interpréter le signal de diffusion de rayonnement. Les dimensions mesurées par le traitement du signal nous évoquent soit la présence de particules

de taille finie en contraste avec le solvant (dans ce cas ces dimensions sont liées à la taille des particules), soit la présence de fluctuations temporelles de densité, relatives à l'apparition et à la disparition en continu d'agrégats par le rapprochement de molécules à l'état dispersé. Dans ce cas les dimensions mesurées sont interprétées en terme de longueur de corrélation [138]. L'approche colloïdale cinétique (présence de particules stables) s'oppose à l'approche colloïdale thermodynamique (fluctuations de densité), ce qui est expliqué dans la section 2.2.1. Une étude de la dynamique des solutions d'asphaltènes par diffusion dynamique de la lumière viendra éclairer ces propos. La diffusion dynamique de la lumière sera par la suite employée en fin de chapitre pour mettre en relation rayon hydrodynamique et rayon de giration, apportant des informations essentielles dans la compréhension de l'organisation de l'agrégation.

5.1 Approche colloïdale cinétique ou thermodynamique

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est employée pour observer la dynamique de particules en solution. À l'aide d'un équipement adapté aux solutions opaques, mettant en œuvre la géométrie en rétrodiffusion de lumière décrite à la section 3.3, le signal de diffusion d'une solution d'asphaltènes dans du toluène est collecté à 135°. La fonction d'autocorrélation résultante est présentée Figure 5.1.

La décroissance exponentielle du signal de diffusion est indicatrice du mouvement brownien des particules. Le temps caractéristique de la décroissance exponentielle est indiqué sur la figure par $1/\Gamma = 45 \mu\text{s}$. La fonction d'autocorrélation, équation 3.45, indique que dans le cas de particules sans interaction, $\Gamma = 2D_f q^2$. Cela signifie que les particules sont suivies pendant $45 \mu\text{s}$ pour une surface de l'ordre de $1/q^2$, ce qui est relatif au temps de vie minimum d'un agrégat. La détermination du coefficient de self-diffusion D_f par l'ajustement de l'exponentielle décroissante permet de calculer un rayon hydrodynamique moyen dans la solution d'asphaltènes par la relation de Stokes-Einstein, équation 3.46. On calcule $R_H = 120 \text{ \AA}$.

Ces résultats indiquent la présence de particules au mouvement brownien, et réfutent ainsi l'idée de fluctuations de densité rapides liées à l'approche d'un point de transition, décrites dans la littérature [138]. L'approche colloïdale cinétique est validée, et sera développée pendant la suite de l'étude pour la description des états d'agrégation à différents niveaux.

5.2 Densité de longueur de diffusion moyenne

Dans une expérience de diffusion de rayonnement, la densité de longueur de diffusion (SLD) des particules et leur contraste avec le solvant conditionnent l'intensité diffusée. La valeur de ρ peut être calculée, et mesurée expérimentalement. Elle est directement liée à la composition des particules.

Détermination par le calcul La relation 3.23 reliant ρ à l'analyse élémentaire et à la longueur de diffusion des atomes (Tableau 3.1) nous permet de calculer la densité de longueur de diffusion moyenne des asphaltènes. En se basant sur l'analyse élémentaire donnée dans le Tableau 4.2, le résultat pour les asphaltènes C7 est :

- Pour le rayonnement neutronique : $\rho_{AC7}^N = 1,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
- Pour le rayonnement X : $\rho_{AC7}^X = 10,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

Détermination par la mesure Un moyen d'approcher expérimentalement la SLD des agrégats est la méthode de variation de contraste. Elle permet de mesurer la SLD moyenne ρ par l'intensité

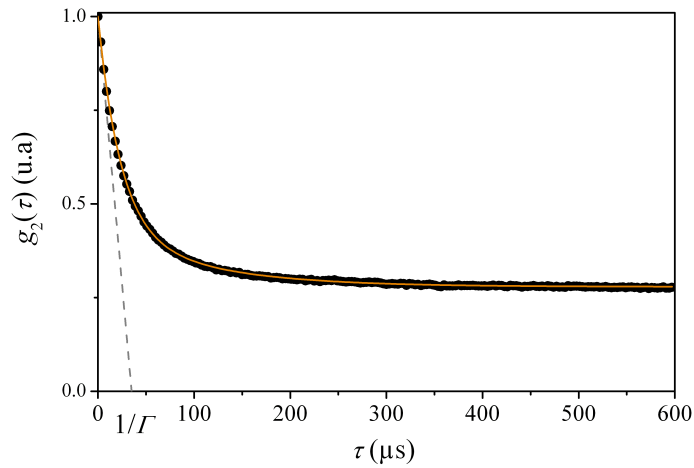


FIGURE 5.1 – Fonction d'autocorrélation expérimentale mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur le granulomètre Vasco (intensité collectée à 135°), relative à la relaxation exponentielle du signal de diffusion des particules d'une solution d'asphaltènes C7 dans du toluène à 20°C , et ajustement par la méthode de Padé-Laplace. Le temps indiqué par $1/\Gamma$ révèle le temps caractéristique de la décroissance du signal.

diffusée à $q \rightarrow 0$, et d'établir l'équation 3.18 qui devient :

$$I(q \rightarrow 0) = (\rho - \rho_0)^2 \phi_P (1 - \phi_P) v_P S(q \rightarrow 0) \quad (5.1)$$

Si on varie ρ_0 , la densité de longueur de diffusion du solvant, par la méthode de variation de contraste, et qu'il n'y a pas de variation de concentration donc pas de modification de $S(q)$, ρ est estimée quand l'intensité minimum est atteinte, en théorie quand $I(q \rightarrow 0) = 0$. À ce point-là, $\rho = \rho_0$. Dans le cas du rayonnement neutronique, cette démarche est accessible par variation du rapport H/D du solvant, les éléments H et D ayant des longueurs de diffusion très éloignées (Tableau 3.1). Le Tableau 5.1 indique les conditions de solvant préparées avec les densités de longueur de diffusion des mélanges correspondants.

TABLEAU 5.1 – Conditions de solvant préparées pour la variation de contraste neutronique ($\phi_V(D)$) : fraction volumique de toluène deutéré (C_7D_8) dans le mélange de toluènes deutéré et hydrogéné (C_7H_8).

$\phi_V(D)$	ρ_0 (\AA^{-2})
0,1	$1,4 \times 10^{-6}$
0,2	$1,9 \times 10^{-6}$
0,3	$2,3 \times 10^{-6}$
0,4	$2,8 \times 10^{-6}$
0,5	$3,3 \times 10^{-6}$
1,0	$5,65 \times 10^{-6}$

La Figure 5.2 montre le résultat obtenu pour une solution d'asphaltènes C7 à 50 g/L dans les mélanges de toluène à rapports H/D variables (Tableau 5.1). On observe le comportement attendu : la racine carrée de l'intensité à q_{\min} est proportionnelle à ρ_0 . Selon l'équation 5.1, la valeur de ρ_{AC7} a été dépassée pour la plus petite valeur de ρ_0 . Par extrapolation, la valeur minimum de $I(q)$ est atteinte

lorsque

$$\rho_{AC7}^N = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$$

Ce résultat expérimental est en bon accord avec la SLD moyenne calculée par composition élémentaire.

Cette expérience confirme la validité de l'expression 3.23 dans le cas des asphaltènes. N'ayant pas de méthode expérimentale pour valider cette expression dans le cas du rayonnement X, cette démonstration est particulièrement intéressante vis-à-vis du traitement des données SAXS.

Limite expérimentale Dans cette expérience de variation de contraste, la valeur de q_{\min} est $0,06 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la plus petite valeur mesurée dans les conditions expérimentales de l'expérience SANS. Il serait préférable de mesurer des intensités à des valeurs de q plus petites pour mieux respecter l'équation 5.1.

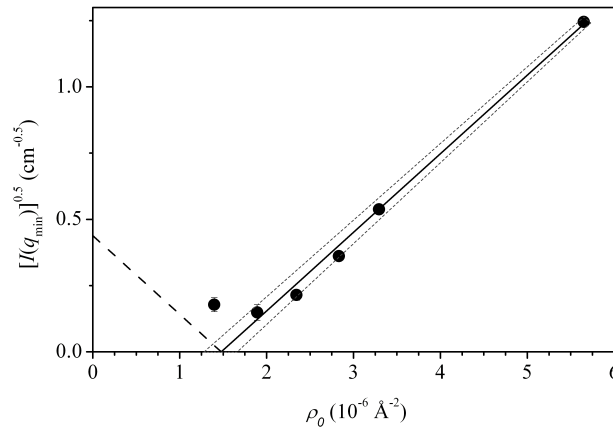


FIGURE 5.2 – Détermination de la densité de longueur de diffusion moyenne des asphaltènes par variation de contraste neutronique.

5.3 Macrostructure des asphaltènes en solution : modélisation des spectres SAXS et SANS

Dans le but de caractériser l'organisation structurale des asphaltènes et de déterminer les paramètres géométriques des particules, des spectres de diffusion de solutions d'asphaltènes ont été acquis sur une échelle de q étendue et sous différentes conditions de contraste. Au total, sept conditions ont été mises en œuvre, incluant les six conditions de solvant à H/D variable étudiées par SANS (Tableau 5.1), et une condition de solvant (tout hydrogéné) étudiée par SAXS. Ces multiples conditions permettent de contraindre le système pour aboutir à un modèle sélectif.

La modélisation de ces spectres passe par le choix d'un modèle géométrique et organisationnel. En se basant sur les données de la littérature, on considère les asphaltènes comme des agrégats fractals [20; 50], nommés clusters, faits de sous-unités, nommées nanoagrégats. Pour modéliser leur spectre de diffusion aux petits angles, il faut déterminer les paramètres géométriques des nanoagrégats constituant les clusters, et estimer le facteur de structure conditionnant leur agrégation.

5.3.1 Facteur de structure du cluster

L'agrégation fractale peut être décrite par le facteur de structure détaillé dans la section 3.2.3.4 et notamment dans l'équation 3.42. Trois paramètres clés de cette expression doivent être définis, à savoir

D , ξ et r_0 .

D : La dimension fractale est fixée à 2,1, faisant référence aux travaux de Barré et col. [20] qui ont couplé des mesures SAXS à une étude rhéologique pour préciser ce paramètre.

ξ : La distance de coupure est calculée par l'équation 3.43 avec $R_g = 71 \text{ \AA}$, déterminé par l'approximation de Zimm sur les données SAXS et SANS d'asphaltènes dans du toluène (voir Figure 5.4). Le calcul donne $\xi = 40 \text{ \AA}$.

r_0 : La dimension caractéristique des unités élémentaires fait partie de la procédure d'optimisation. Plusieurs valeurs de r_0 ont été testées et l'effet du choix de r_0 sur tous les paramètres du modèle est présenté en Annexe A. L'ajustement optimal est obtenu à $r_0 = 18 \text{ \AA}$.

Le facteur de structure calculé avec ces paramètres est présenté Figure 5.3. On remarque que le caractère fractal de l'agrégation s'observe sur un domaine restreint (entre $1/\xi$ et $1/r_0$). La notion de fractalité est plus une commodité dans ce cas.

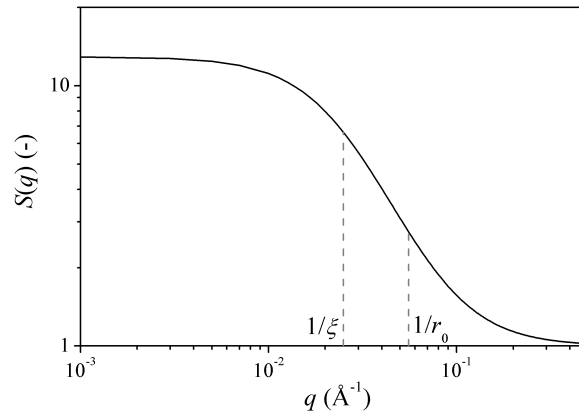


FIGURE 5.3 – Facteur de structure du cluster de nanoagrégats d'asphaltènes, selon l'expression 3.42 [152].

5.3.2 Facteur de forme du nanoagrégat

Un ou plusieurs modèles de facteur de forme du nanoagrégat doivent être choisis, la géométrie la plus simple étant la sphère.

Une observation préliminaire faite par Barré et col. [19] sur la superposition des spectres SAXS et SANS d'une solution d'asphaltènes permet d'établir un premier constat. La Figure 5.4 présente un spectre SAXS et un spectre SANS d'une solution d'asphaltènes C7 dans du toluène H et D respectivement. Leur intensité a été normalisée par le terme de contraste $\Delta\rho^2$ et leur fraction volumique ϕ , selon l'équation 3.13. Le facteur de forme $F^2(q)$ observé du point de vue des rayons X et du point de vue des neutrons peut être comparé.

Les deux spectres se superposent aux petites valeurs de q , alors que les comportements aux grandes valeurs de q diffèrent. Ceci est caractéristique d'hétérogénéités de composition à petite échelle, qui sont vues différemment par les rayons X et les neutrons (cf. Tableau 3.1). À l'inverse, à grande échelle le système peut être vu comme fait d'agrégats homogènes.

Alors que le spectre SAXS est une dépendance en puissance de q après le régime de Guinier ($I(q) \propto q^{-2}$), le spectre SANS présente une oscillation autour de $q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, significatif d'une organisation fine de la matière à l'échelle caractéristique d'une trentaine d'angström. La manière la plus simple de représenter cette organisation est une structure cœur/couronne.

En partant de ce constat, le facteur de forme d'un nanoagrégat cœur/couronne a été testé, pour une géométrie sphérique et cylindrique. La procédure d'ajustements multiples décrite ci-dessous a été appliquée sur les sept spectres SAXS et SANS obtenus sous les sept conditions opératoires différentes.

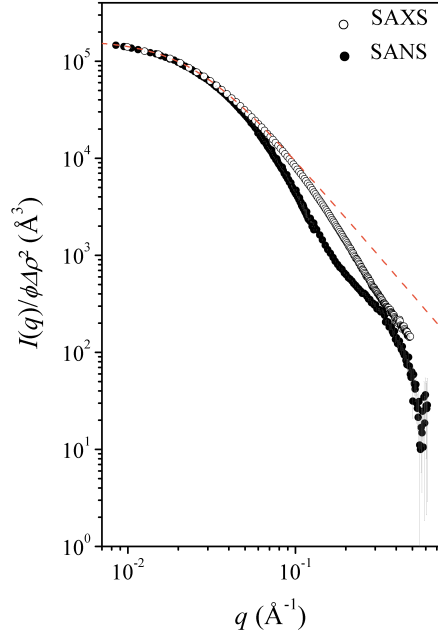


FIGURE 5.4 – Spectres SANS et SAXS d'asphaltènes C7 dans du toluène D et H respectivement, à 5 g/L ($\phi_V = 5 \times 10^{-3}$). Les intensités sont normalisées par le terme de contraste moyen, la fraction volumique. La représentation de Zimm en pointillés indique $R_g = 71 \text{ \AA}$ et $v_P = 1,7 \times 10^5 \text{ \AA}$.

Procédure de modélisation par ajustements multiples Au cours de cette étude, le programme d'optimisation SASFIT dans sa version adaptée V 0.93.2, développé par le Paul Scherrer Institute (Suisse), a été employé [80]. Ce programme est particulièrement adéquat pour ajuster un grand nombre de données, d'où son importance pour décrire des systèmes complexes analysés sous différents points de vue. Dans une routine d'ajustements multiples, les variables peuvent être définies comme "locales", c'est-à-dire spécifiques pour chaque spectre ajusté, ou "globales", communes pour tous les spectres, afin de contraindre le système.

Facteur de forme de particules cœur/couronne $S(q)$ étant une fonction calculée par l'équation 3.42, ce sont les données expérimentales réduites du facteur de structure (soit $I(q)/S(q)$) qui ont été ajustées sur une fonction théorique de $N_P \langle P^2(q) \rangle$ (équation 3.18), avec $\langle P^2(q) \rangle$ le facteur de forme d'une sphère et d'un cylindre cœur/couronne (équation 3.15 avec les équations 3.38 et 3.39). Nous considérons dans un premier temps que l'effet d'anisotropie et de polydispersité des particules est faible, auquel cas $\beta = 1$ selon les expressions 3.19 à 3.22. L'annexe A teste l'approximation de découplage sur les paramètres optimisés, les résultats seront discutés par la suite.

Les paramètres et leurs conditions d'ajustement sont présentés dans le Tableau 5.2. La polydispersité introduite pour le rayon du cœur est issue d'une fonction de distribution en nombre de type log-normale. H est applicable uniquement dans le cas des cylindres.

TABLEAU 5.2 – Paramètres pour la procédure d'ajustements multiples des données SAXS et SANS avec SASFIT.

	Paramètre	Symbole	Catégorie
	Fraction volumique	ϕ	Constante
Paramètres géométriques	Rayon du cœur	R	Variable globale
	Polydispersité du cœur	σ	Variable globale
	Épaisseur de la couronne	ΔR	Variable globale
	Hauteur du cylindre	H	Variable globale
Composition	SLD du cœur	ρ_c	Variable locale
	SLD de la couronne	ρ_s	Variable locale
	SLD du solvant	ρ_0	Constante

Procédure de minimisation La procédure de minimisation employée est celle de Marquardt-Levenberg. Elle prend en compte l'erreur sur chaque point expérimental et permet de minimiser χ^2 :

$$\chi_m^2 = \frac{1}{N_m - \alpha} \sum_{i=1}^{N_m} \left[\frac{I_{\text{exp}}(q_i) - I_{\text{mod}}(q_i)}{dI(q_i)} \right]^2 \quad (5.2)$$

et

$$\chi^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \chi_m^2 \quad (5.3)$$

I_{exp} et I_{mod} correspondent à l'intensité expérimentale et modélisée respectivement. dI est l'erreur expérimentale sur la mesure d'intensité et M est le nombre de spectres ajustés. N_m est le nombre de points expérimentaux du spectre m et α est le nombre total de paramètres d'ajustement.

5.3.3 Résultats optimisés

Les résultats obtenus par la procédure d'ajustements multiples sont relatifs à la géométrie du nanoagrégat ainsi qu'à sa masse, et à la composition chimique de ses régions.

5.3.3.1 Paramètres géométriques

Les résultats sont présentés à la Figure 5.5 et les données numériques sont regroupées dans le Tableau 5.3. Deux géométries sont testées, la sphère cœur/couronne et le cylindre cœur/couronne. Les valeurs de χ^2 indiquent que la géométrie cylindrique représente mieux l'ensemble des spectres que la géométrie sphérique, notamment les spectres de variation de contraste (Figure 5.5b).

Les dimensions (Tableau 5.3) montrent que le nanoagrégat est représenté au mieux par un disque de 6,7 Å de hauteur, et d'un rayon total de 32,6 Å dont une couronne de 14,4 Å d'épaisseur.

Coefficient de diffusion À partir des dimensions géométriques, le coefficient de diffusion du nanoagrégat est calculé. L'équation de Stokes-Einstein modifiée (basée sur l'expression 3.46) permet de prendre en compte le coefficient de friction et le rayon hydrodynamique de particules anisotropes telles que les cylindres [90] :

$$D_f = \frac{k_B T}{6f_s(a, b)\pi\eta R_H} \quad (5.4)$$

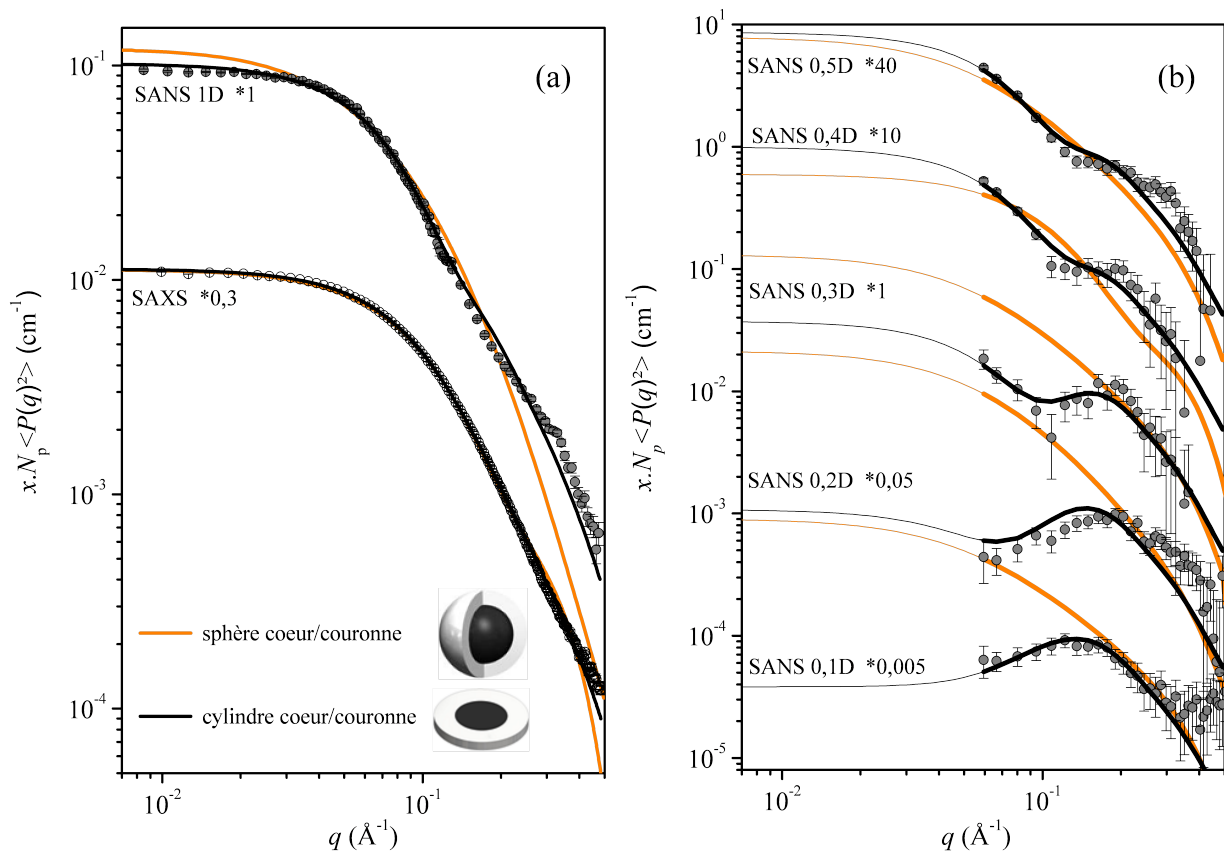


FIGURE 5.5 – (symboles) (a) Spectres SAXS et SANS 1D d’asphaltènes (5 g/L ($\phi_V = 5 \times 10^{-3}$) dans du toluène H et D respectivement) et (b) Spectres SANS d’asphaltènes (50 g/L ($\phi_V = 5 \times 10^{-2}$) dans du toluène à rapport H/D variable), divisés par $S(q)$. (lignes) Ajustements avec un facteur de forme de : (i) sphère cœur/couronne, (ii) cylindre cœur/couronne. Les spectres sont décalés du facteur indiqué pour plus de clarté.

TABEAU 5.3 – Paramètres issus de l’ajustement des spectres de la Figure 5.5 avec des géométries de sphère et cylindre cœur/couronne.

Symbole	Unité	Sphère cœur/couronne	Cylindre cœur/couronne
χ^2	—	1125	188
R	Å	20,2	18,2
σ	—	0,55	0,30
ΔR	Å	9,6	14,4
H	Å	—	6,7

Le coefficient de friction pour un ellipsoïde oblate f_s et le rayon hydrodynamique R_H pour des particules cylindriques sont donnés par les expressions suivantes [97; 117] :

$$f_s = \frac{\sqrt{(a/b)^2 - 1}}{(a/b)^{2/3} \arctan \left[\sqrt{(a/b)^2 - 1} \right]} \quad (5.5)$$

$$R_H = \frac{3}{2}a \left(\left[1 + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{a}{b} \ln \left[\frac{b}{a} + \left[1 + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \right] - \frac{b}{a} \right)^{-1} \quad (5.6)$$

où a est le grand demi-axe ($a = R + \Delta R$) et b est le petit demi-axe ($b = H/2$).

Le calcul pour les dimensions du disque du nanoagrégat (Tableau 5.3) renvoie un coefficient de diffusion égal à

$$D_f = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

5.3.3.2 Masse et volume du nanoagrégat

La masse du nanoagrégat peut être déduite de l'intensité à $q \rightarrow 0$ selon l'expression 3.28. $I(q \rightarrow 0)$ est mesurée sur les spectres de cylindre cœur/couronne obtenus par optimisation. On en déduit

$$M_W = 9,6 \times 10^3 \text{ g/mol}$$

Son volume, déduit de la masse et de la masse volumique, est

$$v_P = 22 \times 10^3 \text{ Å}^3$$

5.3.3.3 Composition chimique

La procédure d'optimisation a permis d'obtenir des valeurs de densité de longueur de diffusion (SLD) du cœur et de la couronne pour les deux géométries testées. Elles sont représentées Figure 5.6a en fonction de la SLD du solvant ρ_0 . La SLD moyenne du nanoagrégat $\langle SLD \rangle_{\text{fit}}$ est calculée par l'équation 3.17 en prenant les valeurs optimisées du cœur et de la couronne. La SLD des asphaltènes calculée par la composition élémentaire (équation 3.23) est également représentée sur le graphique en guise de comparaison.

Globalement, on remarque que le cœur et la couronne sont contrastés, ce qui est plus clair pour la géométrie cylindrique. Pour cette géométrie, la SLD moyenne obtenue par ajustement, vis-à-vis des neutrons, est proche de celle calculée par composition chimique. On trouve :

$$\langle SLD \rangle_{\text{fit}}^N = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$$

Vis-à-vis des rayons X (extrémité droite de la Figure 5.6a), les deux valeurs sont proches pour la géométrie cylindrique également ($10 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ contre $10,9 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$), ce qui n'est pas le cas pour le facteur de forme sphérique. Ces observations quantitatives fortes viennent renforcer les conclusions quant à l'ajustement des spectres présentés Figure 5.5. Elles permettent de rejeter le modèle de sphère cœur/couronne, et de valider le modèle de cylindre cœur/couronne.

Profils de densité de longueur de diffusion Les profils de SLD sont présentés Figure 5.6b pour le nanoagrégat cylindrique. Ils montrent que la couronne offre un contraste très faible avec le solvant pour les rayons X. En conséquence, les rayons X voient essentiellement le cœur et sont insensibles à la

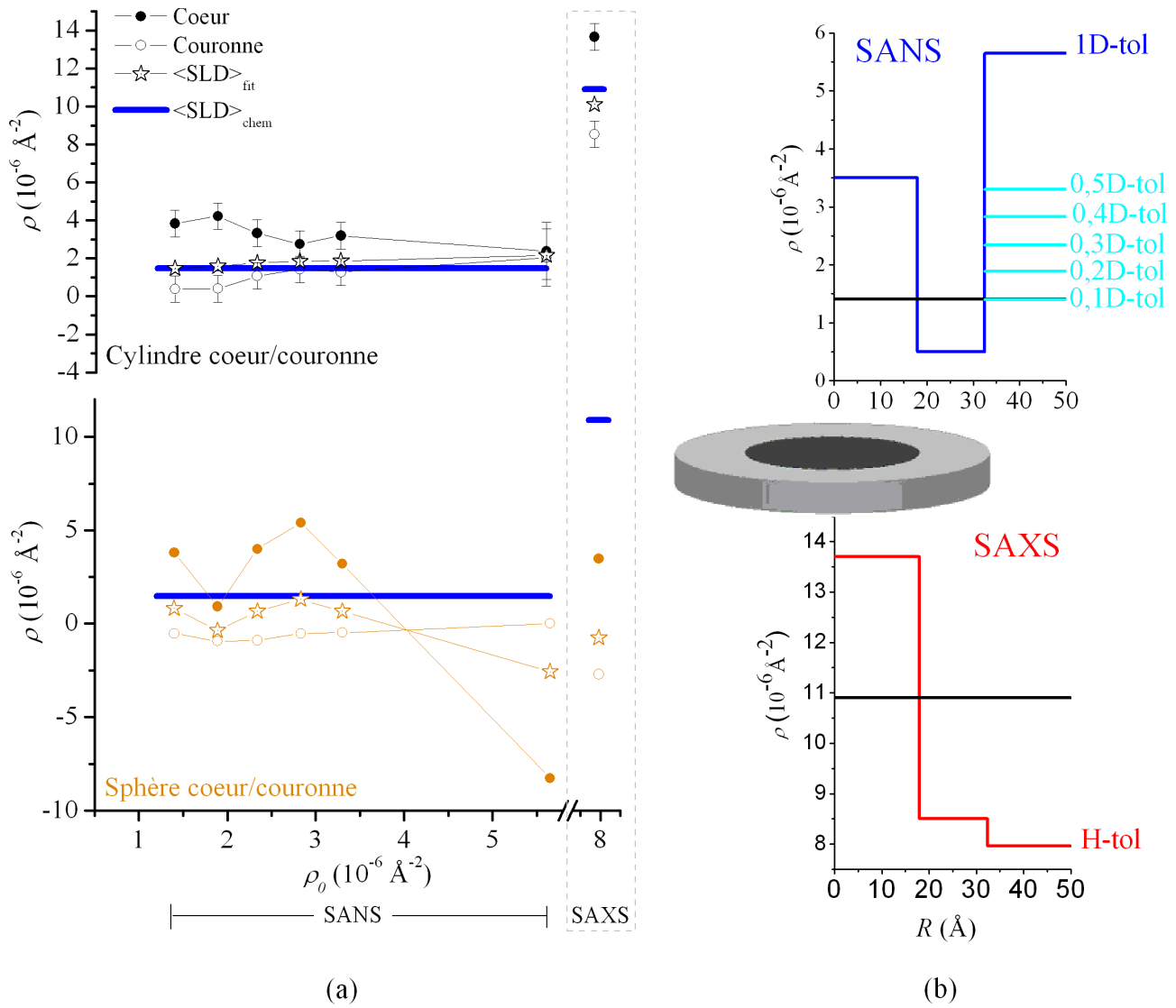


FIGURE 5.6 – (a) Densités de longueur de diffusion des ajustements multiples de la Figure 5.5, du cœur et de la couronne en fonction de la SLD du solvant, pour les géométries sphère et cylindre. $\langle SLD \rangle_{\text{fit}}$ est la SLD moyenne, somme de celle du cœur et de la couronne pondérée par leur volume (équation 3.17). $\langle SLD \rangle_{\text{chem}}$ est la SLD calculée par la composition élémentaire (équation 3.23). (b) Profils de densité de longueur de diffusion pour la géométrie cylindre cœur/couronne, pour les neutrons et les rayons X. Les droites horizontales noires représentent $\langle SLD \rangle_{\text{chem}}$.

couronne. À l'opposé, le solvant deutéré offre un contraste fort avec le cœur et la couronne vis-à-vis des neutrons.

Composition cœur/couronne Les densités de longueur de diffusion déterminées pour le cœur et la couronne répondent à l'équation 3.23, qui peut être inversée pour calculer, à partir de la SLD et du volume considéré, la composition élémentaire moyenne selon le système d'équations présenté ci-dessous.

La composition des asphaltènes peut être considérée en terme de teneur en carbone et en hydrogène, leur teneur en hétéroéléments étant faible (cf. Tableau 4.2). On peut alors écrire :

$$\rho = \frac{1}{v} (n_C b_C + n_H b_H) \quad (5.7)$$

v étant le volume considéré, n_C et n_H le nombre d'atomes C et H entrant dans la composition du constituant et b_C et b_H la longueur de diffusion des atomes C et H (Tableau 3.1).

Pour chaque région de la particule et dans le cas particulier d'un arrangement cœur/couronne, l'équation 5.7 peut être déclinée pour le cœur (c) et pour la couronne (s), appliquée aux neutrons (N) et aux rayons X (X). Un système à quatre équations et quatre inconnues (n_x) se développe alors :

$$\begin{aligned} \rho_{Nc} &= \frac{1}{v_c} (n_{Cc} b_{NC} + n_{Hc} b_{NH}) \\ \rho_{Ns} &= \frac{1}{v_s} (n_{Cs} b_{NC} + n_{Hs} b_{NH}) \\ \rho_{Xc} &= \frac{1}{v_c} (n_{Cc} b_{XC} + n_{Hc} b_{XH}) \\ \rho_{Xs} &= \frac{1}{v_s} (n_{Cs} b_{XC} + n_{Hs} b_{XH}) \end{aligned}$$

Ce système d'équations nous permet de déduire le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans le cœur et dans la couronne. Le modèle affiné est non seulement géométrique, mais aussi compositionnel. Le rapport H/C et la masse volumique du cœur et de la couronne se déterminent par ces équations.

Le rapport H/C se calcule simplement par le rapport n_H/n_C , alors que la masse volumique d peut s'exprimer selon :

$$d = \frac{M_C n_{Cj} + M_H n_{Hj}}{N_a v_j} \quad (5.8)$$

où M est la masse molaire de l'atome C ou H, et l'indice j est relatif au cœur (c) ou à la couronne (s). N_a est le nombre d'Avogadro et v est le volume de la région j .

À partir de là, des quantités moyennées sur le nanoagrégat peuvent être calculées et comparées aux mesures globales. Les paramètres de composition moyens tels que le rapport $\overline{H/C}$ et la masse volumique \overline{d} sont calculés à partir des données du cœur et de la couronne :

$$\overline{H/C} = \frac{n_{Hc} + n_{Hs}}{n_{Cc} + n_{Cs}} \quad (5.9)$$

$$\overline{d} = \phi_c d_c + (1 - \phi_c) d_s \quad (5.10)$$

où ϕ_c est la fraction volumique du cœur par rapport au volume total cœur + couronne.

La Figure 5.7 présente l'ensemble de ces résultats pour chaque condition de solvant. Les données expérimentales sont également représentées par une droite épaisse ce qui permet la comparaison des

moyennes calculées aux moyennes obtenues par l'ajustement des spectres de diffusion.

Les asphaltènes considérés sont composés de 10 %m d'hétéroéléments, majoritairement du soufre (cf. Tableau 4.2). Pour simplifier le problème, ces hétéroéléments ont été négligés dans la résolution du système d'équations ci-dessus. L'effet de la présence de soufre sur les résultats précédents (rapport H/C et masse volumique) a été évalué. En considérant que le soufre est essentiellement présent dans la couronne [19], la modification des équations de la section 3.2.3.1 indique que la variation des paramètres recherchés introduite par l'ajout du soufre dans la composition élémentaire du nanoagrégat est comprise dans l'incertitude de calcul. Ces résultats sont pris en compte par l'intermédiaire des barres d'erreur présentées Figure 5.7.

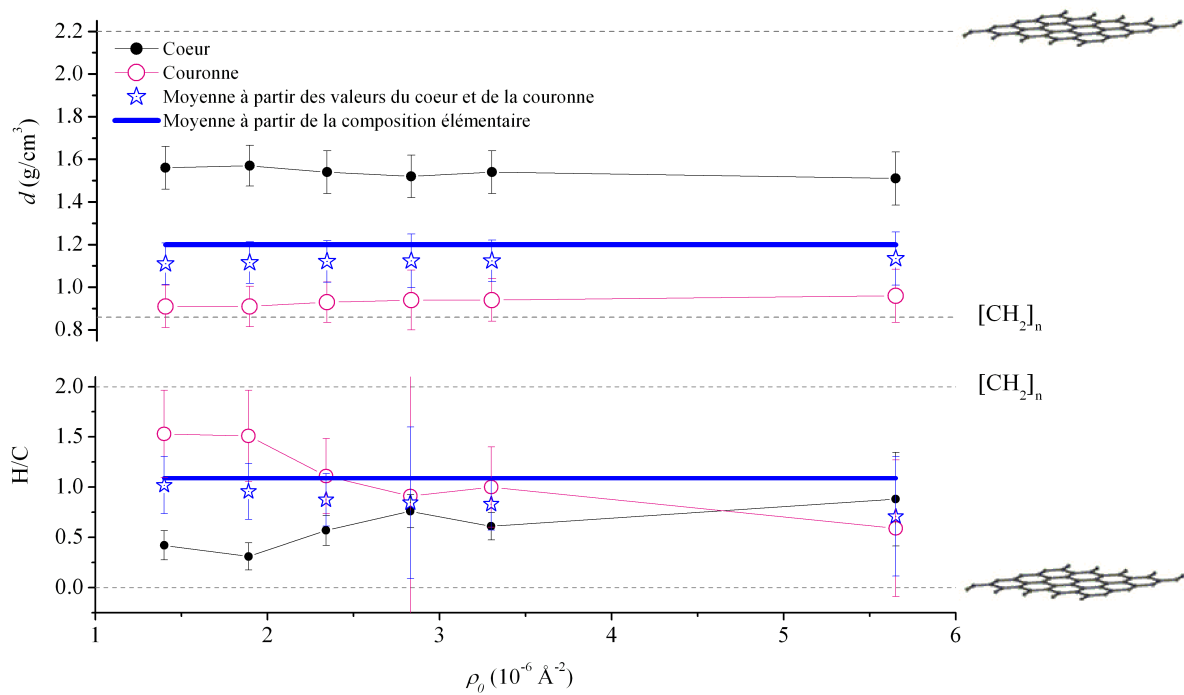


FIGURE 5.7 – Compositions élémentaires par l'intermédiaire du rapport H/C et des masses volumiques du cœur et de la couronne, obtenues par l'ajustement des spectres SAXS et SANS avec une géométrie cylindrique. Les résultats sont présentés pour chaque condition de solvant. Les lignes horizontales correspondent aux valeurs expérimentales (Tableau 4.2). Les valeurs extrêmes (lignes pointillées) sont illustrées par les organisations moléculaires correspondantes (graphène et alcane).

5.3.4 Limites du modèle

Comme toute modèle, celui-ci présente des limites. Elles concernent l'acquisition des données expérimentales, les hypothèses introduites, et le choix des paramètres ajustés.

Données expérimentales : Les données pertinentes pour cette étude sont à grandes valeurs de q , le nanoagrégat étant décrit sur une petite échelle de taille. Dans cette gamme de q , les intensités mesurées sont faibles. Même en prenant les précautions optimales d'expérimentation (préparation de l'échantillon, purification du solvant, concentrations adaptées, temps d'exposition longs...), le signal de diffusion des particules est délicat à extraire du bruit de fond provenant de la diffusion cohérente du solvant et de la diffusion incohérente inhérente à l'échantillon (voir Annexe A).

Concentration des solutions : La variation de contraste a été mise en œuvre sur des solutions relativement concentrées (50 g/L), pour faire face aux très faibles signaux de diffusion associés aux grandes valeurs de q , notamment lors de la diminution du contraste solvant/asphaltènes. Dans cette gamme de concentration, il existe un terme d'interaction non-négligeable entre les particules. En toute rigueur, un facteur de structure devrait être introduit pour prendre en compte ces interactions, particulièrement dans la zone des petits q . Toutefois, pour la variation de contraste, seule la partie grands q a été exploitée. Dans cette gamme de q , le facteur de structure qui serait à prendre en compte est proche de 1 (voir Figure 5.3).

Hypothèse du facteur de structure : L'estimation du $S(q)$ entre en jeu dans la détermination des paramètres du nanoagrégat. $S(q)$ est décrit selon trois paramètres, dont r_0 , la taille caractéristique de la particule individuelle. C'est un paramètre équivoque dont les effets du choix de cette donnée d'entrée sur chaque paramètre résultant de l'optimisation ont été évalués en Annexe A. Les conclusions générales sur la géométrie, les dimensions et l'organisation cœur/couronne ne sont que peu affectées.

Approximation de découplage pour particules anisotropes et polydisperses : Les résultats ont montré que le nanoagrégat est un objet anisotrope et polydisperse. Selon l'équation 3.19, il faut prendre en compte un facteur de structure effectif $S'(q)$ par l'évaluation du rapport β (équation 3.22), pour introduire l'approximation de découplage. Pour évaluer l'effet de l'anisotropie et de polydispersité sur $S'(q)$, β a été calculé *a posteriori* pour le facteur de forme de cylindre cœur/couronne décrit par l'ajustement des spectres SAXS et SANS. Ce travail est détaillé en Annexe A. $I(q)/S(q)$ est comparé à $I(q)/S'(q)$ pour mettre en avant l'effet de l'approximation de découplage. Les résultats montrent que les spectres sont similaires. L'approximation de découplage devrait être rigoureusement introduite mais n'affecterait pas les conclusions de ce modèle.

Profils de SLD en marches d'escalier : Au cours de cette étude, pour simplifier le problème, les profils de densité de longueur de diffusion sont supposés en forme de marches abruptes. Les données expérimentales seraient mieux reproduites par l'intermédiaire de profils courbes et continus. De tels profils sont difficiles à mettre en œuvre dans une modélisation de ce type. L'introduction d'un paramètre de polydispersité sur le rayon du cœur devrait s'apparenter à un profil de composition continu entre le cœur et la couronne. Une autre approche, considérant l'espace direct et non l'espace réciproque comme pour le travail présenté ici, est développée par Glatter et col. [27]. Elle serait complémentaire à cette étude mais sa mise en œuvre est plus complexe.

Polydispersité : Seule une polydispersité sur le rayon du cœur est prise en compte dans ce modèle. La couronne est considérée monodisperse, ainsi que la hauteur du cylindre.

5.3.5 Sélectivité du modèle

Malgré un nombre non négligeable de limitations au modèle, le nombre de contraintes imposées le rendent particulièrement sélectif.

Comparaison rayons X/neutrons et variation de contraste : Exploiter la complémentarité des techniques SAXS, SANS, et de la variation de contraste permet d'accéder à des informations robustes sur la structure de la matière, par l'intermédiaire du facteur de forme. Ceci est particulièrement adapté lorsqu'il existe des contrastes de densité de longueur de diffusion au sein des particules diffusantes. Cette complémentarité est valorisée dans [116; 168] et mise en œuvre dans [15; 141; 155; 156].

Les résultats qui en découlent sont sans équivoque lorsqu'un même facteur de forme est capable de reproduire l'ensemble des spectres expérimentaux sous diverses conditions de contraste, ce qui est le cas ici.

Jeu de données expérimentales : Le grand nombre de données expérimentales traitées rajoute des restrictions au modèle, de la même manière que la large gamme de q considérée.

Procédure d'ajustement multiple : Cette procédure qui consiste à ajuster tous les spectres simultanément, en introduisant des paramètres communs et d'autres individuels, est très utile lorsque plusieurs conditions de contraste sont mises en œuvre sur un système complexe. La convergence de cette l'approche indique que le modèle avancé est particulièrement robuste.

Prise en compte de la composition chimique : Une des avancées notables présentée ici concerne la prise en compte de la composition chimique des particules. Une attention particulière a été portée sur la mise à l'échelle absolue des données, afin de permettre l'ajustement des équations de la diffusion sans aucun pré-facteur. La comparaison *a posteriori* des paramètres de composition et de masse volumique mesurés expérimentalement et calculés par la procédure d'optimisation est un argument majeur dans la validation du modèle.

5.3.6 Discussion

Les caractéristiques du nanoagrégat obtenues par cette modélisation des spectres SAXS et SANS sont riches en information. Elles sont comparées aux résultats connus, soit par l'analyse chimique des asphaltènes, soit par des données de la littérature sur la mise en évidence d'une organisation nanoagrégée.

5.3.6.1 Géométrie et dimensions

La géométrie de disque déterminée est caractéristique d'un empilement de molécules aromatiques. Une agrégation de la sorte est observée sur asphaltènes secs par diffraction de rayons X et également obtenue par simulation moléculaire de l'agrégation de molécules de type "continental". En fixant une distance entre plans aromatiques équivalente à celle trouvée dans les asphaltènes secs ($3,55 - 3,70$ Å), un disque de $6,7$ Å de hauteur serait fait d'environ 3 molécules empilées. Des résultats obtenus par simulation moléculaire dans des solvants (notamment du toluène) montrent qu'en effet, le nombre d'empilements de molécules de type "continental" dans un bon solvant ne dépasse pas 3 [68].

Le cœur, de 18 Å de rayon, a une polydispersité de $\sigma = 0,30$, ce qui est relativement faible pour un système naturel. Il existe une réelle organisation à petite échelle.

La valeur de coefficient de diffusion ($D_f = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ m²/s) se trouve dans la fourchette basse des coefficients de diffusion reportés dans la littérature. La RMN, les mesures d'impédance et de micro-balance à quartz (QCM-D) indiquent des valeurs de coefficients de diffusion entre 1 et 4×10^{-10} m²/s dans les mêmes conditions (Tableau 2.3).

5.3.6.2 Masse, composition et solvation

En considérant une masse moléculaire de monomère comprise entre 500 et 1000 g/mol [107; 128], le nanoagrégat décrit ici compterait 10 à 20 monomères. À titre de comparaison, les nombres d'agrégation reportés dans la littérature par ¹H RMN et mesures de conductimétrie sont autour de 8 [51; 169].

D'après la représentation de la Figure 5.7, le cœur possède une masse volumique élevée ($d = 1,6 \text{ g/cm}^3$) et la couronne présente une masse volumique plus faible ($d = 0,93 \text{ g/cm}^3$), de l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un alcane. La masse volumique moyenne calculée est proche de celle mesurée expérimentalement ($1,1 \text{ g/cm}^3$ contre $1,2 \text{ g/cm}^3$ pour des AC7).

Contraste cœur/couronne Malgré les barres d'erreur importantes sur le rapport H/C, le cœur est plutôt aromatique avec un rapport H/C faible ($0,5 - 0,8$), tandis que la couronne est plutôt aliphatique, avec un rapport H/C plus élevé ($0,5 - 1,5$). Cette représentation met en avant le contraste de composition entre le cœur et la couronne. Le cœur a une composition et une masse volumique qui s'apparentent à du graphite (faible H/C et d élevée) mais comportant des défauts, car le rapport H/C n'est pas aussi faible que dans du graphite et la masse volumique n'est pas aussi élevée. Sur la Figure 5.7 sont représentées les valeurs approximatives de H/C et de d pour du graphène et un alcane. La présence de cycles naphthéniques ou de métalloporphyrines au sein du cœur aromatique pourrait expliquer un rapport H/C plus élevé, tout en conservant la rigidité de la structure.

Solvatation du nanoagrégat La variation de contraste permet d'évaluer un paramètre important : la solvatation du nanoagrégat. Par l'intermédiaire de la Figure 5.6a, on observe que la densité de longueur de diffusion du cœur ne varie pas quand celle du solvant est modifiée. Cela indique clairement qu'il n'y a pas de pénétration de solvant au sein du cœur. Une petite augmentation de la SLD de la couronne est observée entre 0 et $2 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, ce qui implique une légère solvatation de la couronne. Cette observation va dans le sens d'une couronne relativement dense, dont la masse volumique s'apparente à celle d'un alcane. Le solvant pénètre peu au sein de la couronne.

5.3.6.3 Structure moléculaire

L'estimation des paramètres de composition et une connaissance de la littérature sur l'organisation moléculaire au sein des asphaltènes invitent à rapprocher ces résultats. La structure contrastée d'un cœur aromatique et d'une couronne aliphatique s'apparente à un modèle de molécules de type "continental" comportant des défauts tels que des cycles naphthéniques ou des métalloporphyrines. Le cœur étant large (18 Å de rayon), une seule molécule ne peut probablement pas constituer un plan d'empilement. D'autre part, le nanoagrégat est composé de 10 à 20 molécules, ce qui est bien au delà des 3 empilements calculés à partir de la hauteur du disque et de l'écart entre plans aromatiques. Plusieurs monomères seraient amenés à constituer un plan.

5.3.6.4 Origine de la limite en taille

Pourquoi observe t'on une hauteur finie pour ce nanoagrégat ? Pourquoi l'agrégation s'arrête t'elle au delà de 3 empilements ? Cette limite en nombre d'agrégation est souvent observée au cours de simulations moléculaires de l'agrégation de molécules de type "continental" [23; 68] et est expliquée par l'encombrement stérique introduit par les branches aliphatiques de la couronne. La composition de la couronne décrite ici permet de confirmer cet encombrement. En considérant le nombre d'atomes de carbone n_{Cs} dans la couronne, et le volume de la couronne v_s , on peut calculer le volume v_C occupé par un carbone dans la couronne :

$$v_C = \frac{1}{n_{Cs}} \pi H \left[(R + \Delta R)^2 - R^2 \right] \quad (5.11)$$

Le calcul montre que v_C est égal à $23,6 \text{ Å}^3$. Cette valeur est comparée au volume occupé par un

CH_2 en phase liquide, qui est de 30 \AA^3 [140]. Pour atteindre cette valeur, la couronne devrait avoir une hauteur totale de $8,4 \text{ \AA}$, soit $1,7 \text{ \AA}$ de plus que la hauteur déterminée pour le nanoagrégat. La couronne présenterait alors un petit débordement autour du cœur, illustré par la Figure 5.8. Ce débordement n'est pas très important. Cependant, si on considère une couronne faite non pas de chaînes linéaires, mais de chaînes branchées pouvant contenir quelques cycles naphténiques, v_C sera plus grand et les branches seront moins flexibles. Un empilement supplémentaire atteindrait difficilement la distance optimale pour des interactions $\pi - \pi$ fortes.



FIGURE 5.8 – Schéma du nanoagrégat à l'échelle, représentant un cœur dense et une couronne aliphatique débordant du disque, dans l'explication de l'encombrement stérique lié à la couronne aliphatique.

Au delà de la limite en taille des nanoagrégats, la taille finie du cluster de nanoagrégats demeure inexploquée. Elle peut s'exprimer en nombre d'agrégation moyen, apparenté à $S(q \rightarrow 0)$. D'après l'expression de $S(q)$ choisie, Figure 5.3, ce nombre d'agrégation est de 12.

En conclusion de cette étude, le schéma de la Figure 5.9 permet d'illustrer les mécanismes d'agrégation hiérarchisés décrits par l'intermédiaire des techniques de diffusion et de la littérature.

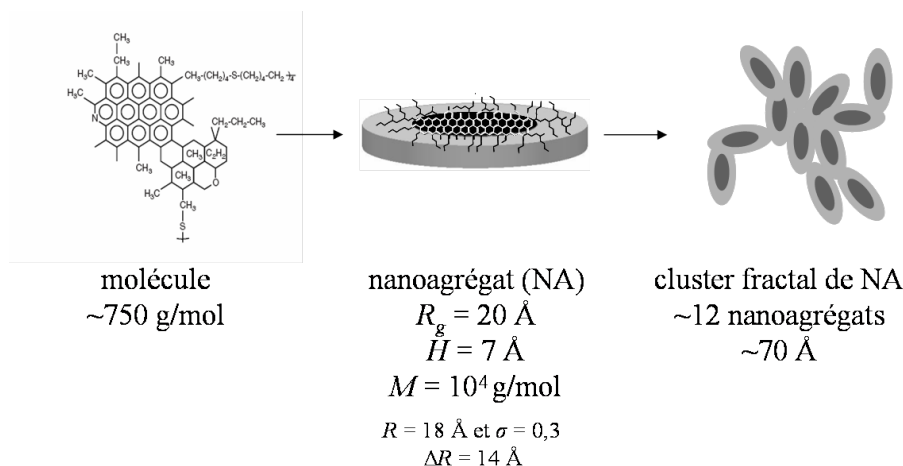


FIGURE 5.9 – Schéma des mécanismes d'agrégation hiérarchisés des asphaltènes dans du toluène.

5.4 Effet de la dilution : notion de CNAC

Le nanoagrégat a été décrit finement par l'intermédiaire des techniques de diffusion de rayonnement. Mais à quelle concentration se forme t'il, et se dissocie t'il ? De nombreux travaux dédiés à la compréhension du comportement des asphaltènes en bon solvant font référence à une concentration de nanoaggrégation, dénommée CNAC pour Critical Nano-Aggregate Concentration. C'est généralement par l'intermédiaire d'un tel phénomène qu'une phase nanoagrégée est décrite dans la littérature. Cette concentration à laquelle les nanoagrégats se formeraient, ou cesseraient de croître, se situe entre 50 et 200 mg/L en fonction de la technique de détection [106; 169]. Des mesures SAXS et SANS ont été mises en œuvre dans ces mêmes conditions de concentration (entre 20 et 5000 mg/L, soit $2 \times 10^{-5} < \phi < 5 \times 10^{-3}$) pour mettre en évidence les modifications d'organisation à cette échelle.

Préparation des échantillons Une attention particulière a été portée à la préparation des échantillons, notamment à la présence d'impuretés, telles que des traces d'eau résiduelle. La teneur en eau dans un toluène commercial Rectapur d'une bouteille entamée se situe autour de 200 mg/L (soit 200 ppm, mesures par Karl Fisher coulométrique), ce qui est de l'ordre des concentrations d'asphaltènes dans les échantillons. Khvostichenko et Andersen [78] ont montré que l'eau a tendance à s'associer aux molécules d'asphaltènes, et que la présence d'asphaltènes augmente la solubilité de l'eau dans le toluène. Le terme de contraste, dont la connaissance est nécessaire pour traiter les spectres de diffusion du système "asphaltènes + toluène", devra tenir compte de cette présence de traces d'eau.

Du toluène anhydre (C_7H_8 et C_7D_8) a été préparé par l'usage d'un tamis moléculaire. Dans ces conditions, la teneur en eau est réduite par 10 (on mesure 20 ± 5 mg/L d' H_2O), ce qui est égal à la plus petite concentration d'asphaltènes analysée. La gamme de concentration étudiée se situe entre 20 et 5000 mg/L (Figure 5.10).

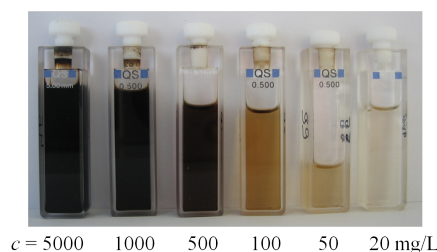


FIGURE 5.10 – Cellules contenant les solutions d'asphaltènes dans du toluène deutéré anhydre mesurées par SANS, correspondant à $2 \times 10^{-5} \leq \phi_V \leq 5 \times 10^{-3}$.

Résultats SAXS et SANS Les résultats sont présentés Figures 5.11A et 5.11B par l'intermédiaire des spectres SAXS et SANS normalisés par la concentration en asphaltènes. Entre 50 et 5000 mg/L, deux comportements sont observables en fonction de la gamme de q considérée. Aux petites valeurs de q ($q < 4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), tous les spectres se superposent, aussi bien les spectres SAXS que SANS : dans cette gamme de concentration, la structure à grande échelle des agrégats (les clusters) est indépendante de la concentration. Le volume et la masse des clusters (déterminés par $I(0)$) restent inchangés. Au contraire, aux grandes valeurs de q ($q > 4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), des changements importants d'allure de $I(q)$ sont observés avec la dilution sur les spectres SANS. Une augmentation progressive de l'intensité s'opère avec la dilution, avec le passage d'une loi en q^{-2} vers une loi en q^{-1} . Cela signifie que des changements aux petites échelles de taille se produisent avec la dilution, tout en conservant un même volume d'agrégat à grande échelle. Les spectres SAXS, quant à eux, restent globalement inchangés.

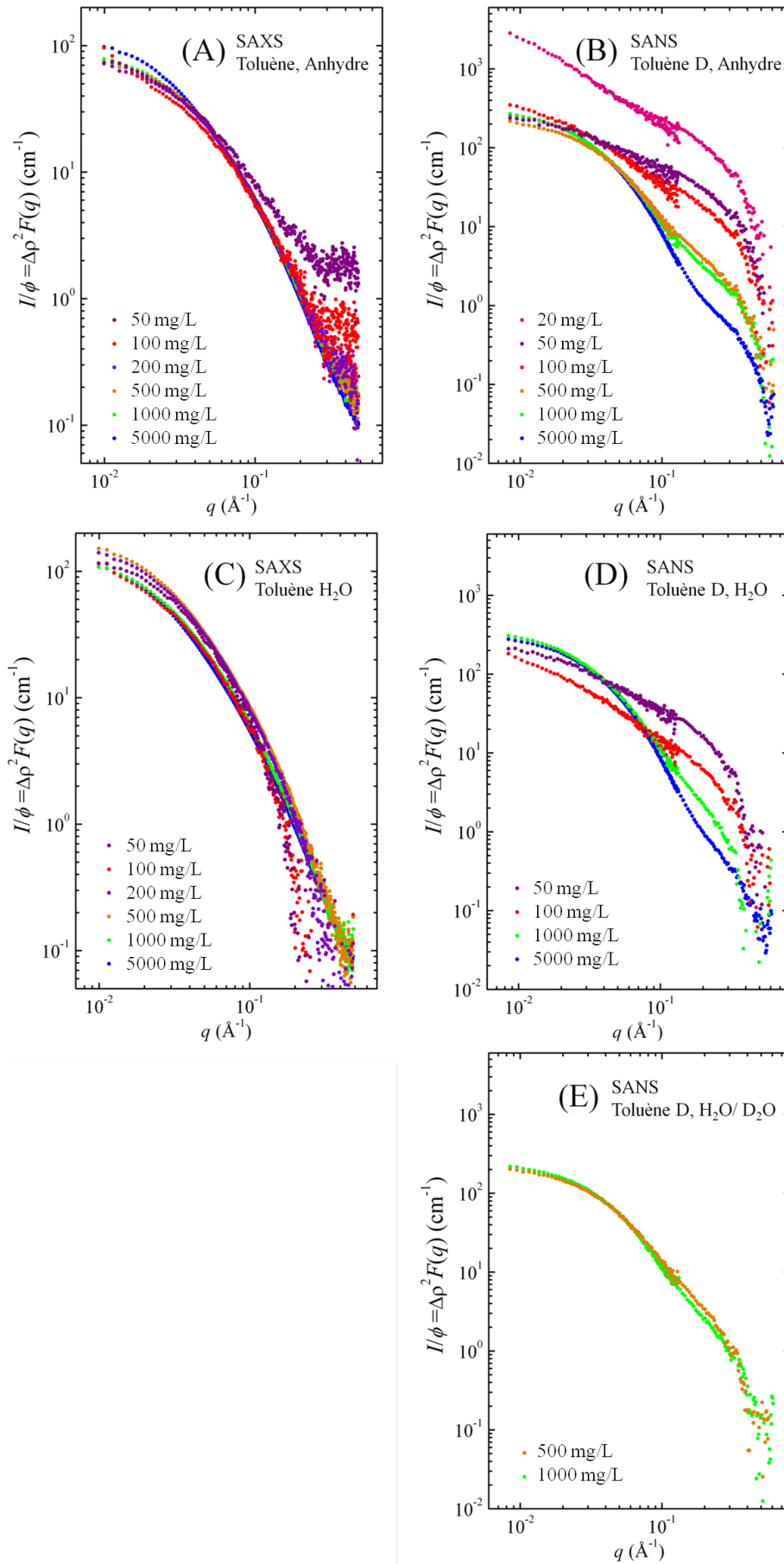


FIGURE 5.11 – (A et B) Spectres SAXS et SANS de solutions d'asphaltènes dans du toluène anhydre, entre 50 (ou 20) et 5000 mg/L (soit $2 \times 10^{-5} \leq \phi_V \leq 5 \times 10^{-3}$). (C et D) Spectres SAXS et SANS d'asphaltènes dans du toluène hydraté ($C_7H_8 + H_2O$ et $C_7D_8 + D_2O$ respectivement). (E) Spectres SANS d'asphaltènes dans du toluène D hydraté au rapport H_2O/D_2O dont la densité de longueur de diffusion du mélange correspond à celle du toluène D.

Une première interprétation évidente de ces données est la présence de clusters à très faible concentration (50 mg/L). Si la dilution avait un effet dissociatif sur les clusters, une réduction de l'intensité à $q \rightarrow 0$ aurait été observée, ce qui n'est pas le cas. Si, au delà de la dissociation des clusters, les nanoagrégats se dissociaient avec la dilution, un changement de comportement serait visible à grands q , tout en réduisant l'intensité des spectres à $q \rightarrow 0$. Ceci n'est pas observé non plus.

Une deuxième remarque concerne le spectre SANS à 20 mg/L. Un décalage notable est observé, ce qui pourrait être expliqué par l'effet de la présence de traces d'eau. Dans cette condition, la teneur en eau est égale à la concentration en asphaltènes. Les molécules d'eau associées aux asphaltènes vont modifier le terme de contraste du système "asphaltènes + toluène". Plus précisément, le contraste $\Delta\rho^2$ sera plus élevé si des molécules d'eau sont associées aux asphaltènes car $\rho_{H_2O} < \rho_{AC7} < \rho_{C_7D_8}$ ($\rho_{H_2O} = -0,56 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $\rho_{AC7} = 1,41 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $\rho_{C_7D_8} = 5,65 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Ceci pourrait expliquer les grandes valeurs de $I(q)/\phi$ mesurées pour 20 mg/L.

Les différences d'évolution des spectres sous l'effet de la dilution, du point de vue des rayons X d'un coté et des neutrons de l'autre, sont significatives à grandes valeurs de q . Dans la section 5.3, nous avons vu que les rayons X sont insensibles à la couronne du nanoagrégat contrairement au cœur, alors que les neutrons le sont davantage du fait de la présence d'hydrogène, qui augmente le contraste avec le C_7D_8 . Des modifications dans la structure de la couronne pourraient s'opérer sous l'effet de la dilution.

Plusieurs simulations n'ont pas permis d'aboutir à une interprétation plausible du comportement des spectres de la Figure 5.11, notamment pour le système vu par les neutrons.

5.5 Effet de l'eau

Pour mettre en évidence l'effet de traces d'eau dans les échantillons d'asphaltènes dans du toluène, des solutions de toluène hydraté ont été préparées. Après saturation du toluène, la teneur en eau atteint 500 mg/L (soit 500 ppm, mesures par Karl Fisher coulométrique). Des échantillons d'asphaltènes dans du toluène C_7H_8 et C_7D_8 hydraté en H_2O ont été préparées aux mêmes concentrations qu'à la section 5.4, pour comparer l'allure des spectres SAXS et SANS en présence de traces d'eau.

Enfin, du toluène deutéré C_7D_8 a été hydraté par un mélange H_2O+D_2O dont le rapport H_2O/D_2O permet à la densité de longueur de diffusion moyenne du mélange d'eaux d'égaler celle du toluène C_7D_8 . Cette technique est appelée le *contrast matching*. Le but de l'opération est de n'observer que la structure des asphaltènes sous l'effet de l'eau, sans ajouter un troisième constituant (l'eau) d'un point de vue contraste. La Figure 5.12 schématise l'intérêt de cette méthode. L'interprétation des spectres est alors simplifiée.

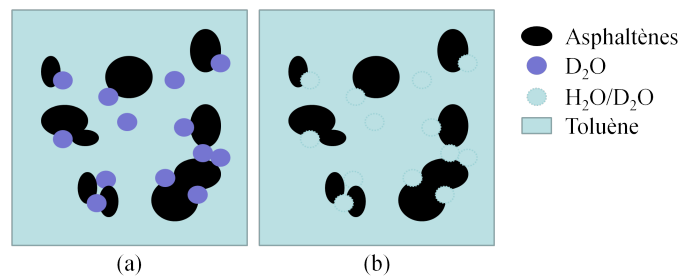


FIGURE 5.12 – Schéma de la méthode de contrast matching : (a) solution d'asphaltènes dans du toluène hydraté H_2O ; (b) solution d'asphaltènes dans du toluène hydraté par un mélange H_2O/D_2O qui "matche" le toluène.

Les résultats sont présentés Figures 5.11C et 5.11D pour les observations SAXS et SANS de systèmes hydratés H et Figure 5.11E pour l'observation SANS de systèmes hydratés H/D "matchés". Les deux premiers graphes sont à comparer à ceux de la Figure 5.11A et 5.11B. La présence d'eau ne modifie pas significativement l'allure des spectres. On observe toujours une superposition globale des concentrations en SAXS, alors que le comportement de l'intensité en SANS est notablement modifié aux grands q , selon les descriptions faites pour le milieu anhydre, section 5.4. Le graphe de la Figure 5.11E correspondant au système "matché" montre que les deux concentrations observées se superposent sur toute la gamme de q , conformément au système anhydre Figure 5.11B.

Ces résultats nous indiquent que la présence de traces d'eau n'a pas d'effet sur l'organisation structurale des asphaltènes à ces échelles de taille. Comme l'ont montré Khvostichenko et Andersen [78], si les molécules d'eau se lient aux asphaltènes, probablement par liaisons hydrogène, ce n'est pas au travers de poches d'eau au sein des agrégats. D'autre part, ils ont montré que la force des liaisons asphaltènes/asphaltènes augmente avec la concentration en asphaltènes, réduisant la possibilité de liaisons asphaltènes/eau. Au delà de 500 mg/L, les asphaltènes sont agrégés, les sites polaires ne sont plus disponibles pour les molécules d'eau.

5.6 Effet de la concentration : loi de gonflement

Déterminer la loi de gonflement d'un système de particules renseigne sur leur géométrie. Cela revient à mesurer la distance entre les particules en fonction de leur concentration. Selon le schéma de la Figure 5.13, les trois géométries représentées, plaquettes, cylindres et sphères, développent une loi de gonflement en 1D, 2D et 3D respectivement à partir de la concentration à laquelle les objets interagissent. Pour des concentrations inférieures, la loi sera en 3D et suivie quelle que soit la géométrie des particules.

La diffusion de rayonnement permet de mettre en évidence les interactions entre particules par la présence d'un pic de structure visible sur le spectre de diffusion. La position de ce pic q^* renseigne sur la distance entre centres de masse d'objets voisins, donc sur la distance inter-objets d . d est déterminée par la relation $d = 2\pi/q^*$. Observer le déplacement de ce pic vers les petites valeurs de q indique l'écartement ou le gonflement des particules. En traçant $d = f(\phi)$, la loi de gonflement permet de connaître la géométrie des particules.

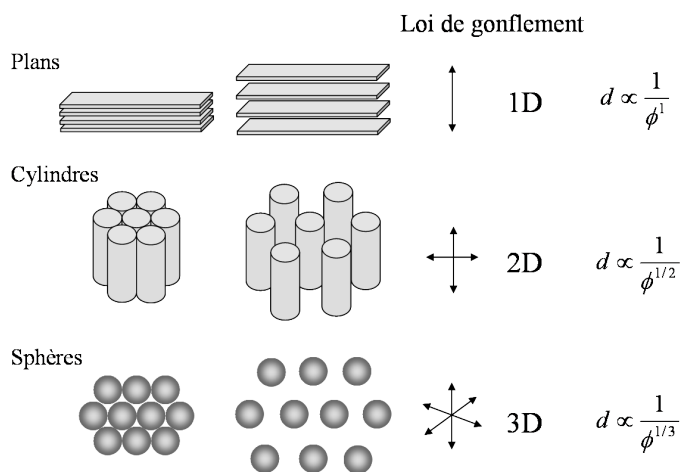


FIGURE 5.13 – Mise en relation de la loi de gonflement observée à la forme des particules.

Position du pic de structure et nanoagrégat Lorsqu'on observe des asphaltènes "purs" par SAXS, c'est-à-dire de la poudre d'asphaltènes ($\phi = 1$), le spectre d'intensité diffusée présente un pic autour de $0,18 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à une distance de $2\pi/q^* = 36 \text{ \AA}$ (Figure 5.14). En considérant le fait que dans la poudre, les objets sont au contact, cette distance inter-objets indique que le rayon moyen des particules d'asphaltènes est de 18 \AA . La Figure 5.14 présente le spectre de poudre d'asphaltènes secs issus du RSV Oural, dont les propriétés physico-chimiques sont proches du RSV Safaniya de cette étude. Pour comparaison, les asphaltènes issus du même RSV mais ayant subi une étape d'hydrotraitement ont été observés dans les mêmes conditions par SAXS. Le pic de structure est positionné à une distance q^* de $0,25 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à des particules au contact dont le rayon est de $12,5 \text{ \AA}$.

Ces observations peuvent être mises en relation aux dimensions et à l'organisation de la matière au sein du nanoagrégat d'asphaltènes décrit à la section 5.3. Le rayon moyen de 18 \AA correspondrait au rayon total du nanoagrégat, soit $R + \Delta R$, qui est de 32 \AA . La diminution de taille suite à l'hydrotraitement des asphaltènes indique qu'une couronne de $5,5 \text{ \AA}$ d'épaisseur aurait été perdue au cours du procédé d'hydrotraitement. On sait que les asphaltènes hydrotraités à haute température sont moins hydrogénés, ils ont perdu une fraction de leurs chaînes aliphatiques [19; 47]. Cette couronne est assimilable à la couronne aliphatique du nanoagrégat dont l'épaisseur ΔR est de 14 \AA .

Sans correspondre parfaitement, ces données relatives à la position du pic de structure sont en accord avec les dimensions globales du nanoagrégat en solution. Elles sont schématisées Figure 5.14.

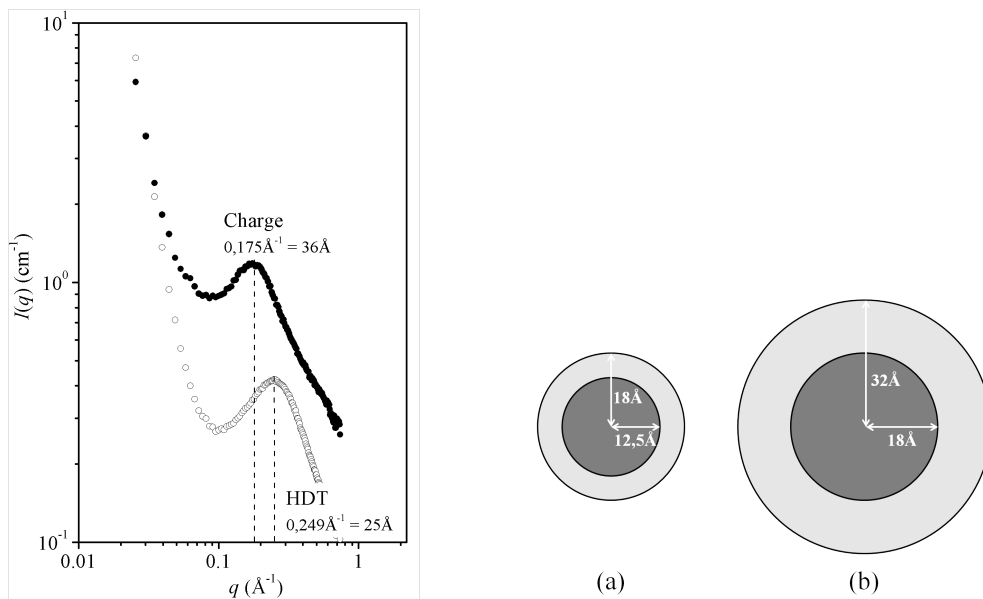


FIGURE 5.14 – Spectres SAXS de poudre d'asphaltènes Oural, issus du RSV (nommé "charge", symboles pleins), et ayant subi un procédé d'hydrotraitement (nommé HDT, symboles creux). Représentation, à l'échelle, de l'interprétation de la position des pics de structure des spectres SAXS, en terme de couronne retirée par l'hydrotraitement (a). Représentation du nanoagrégat décrit dans le toluène Figure 5.9, vu de haut (b).

Loi de gonflement des asphaltènes Des échantillons très concentrés en asphaltènes, allant de $\phi = 0,14$ à 1, ont été préparés et observés par SAXS. Les résultats sont présentés Figure 5.15a. On observe clairement le déplacement du pic vers les petites valeurs de q avec la dilution, jusqu'à la disparition de ce pic pour $\phi < 0,22$.

La distance inter-objets est représentée en fonction de la fraction volumique en asphaltènes, Figure 5.15b. Les trois lois de gonflement sont également représentées pour comparaison. Malgré un manque de précision sur la position des pics pour les échantillons les plus dilués (d'où les grandes barres

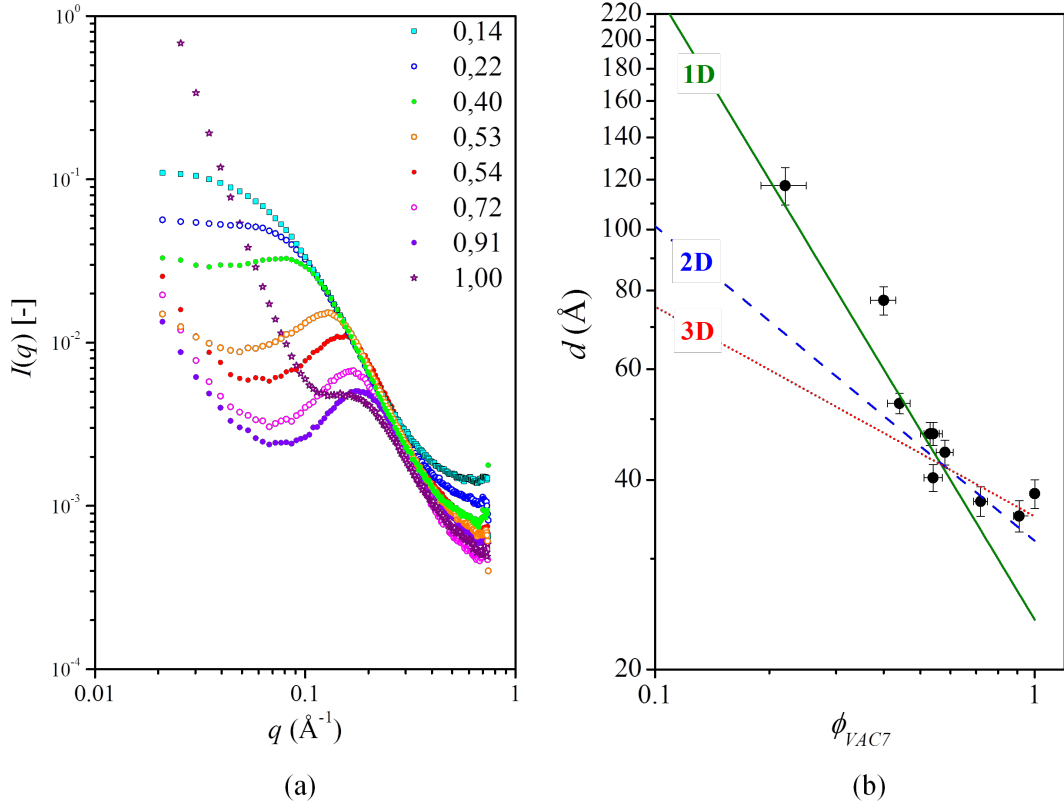


FIGURE 5.15 – (a) Spectres SAXS d’asphaltènes gonflés de toluène pour $0,14 \leq \phi_V \leq 1$. Échelle d’intensité arbitraire. (b) Distance inter-objets relative à la position du pic de structure observé en (a) en fonction de la concentration en asphaltènes, sur une échelle logarithmique. Droites : lois de gonflement 1D, 2D et 3D.

d’erreur en ordonnée), les données sont proches d’une loi 1D. Ce comportement est caractéristique de géométries plaquettaires, comme illustré Figure 5.13, ce qui n’est pas incompatible avec la géométrie de disque du nanoagrégat d’asphaltènes décrit en solution (section 5.3).

Calculer la concentration ϕ^* à laquelle les particules commencent à s’empiler permet d’évaluer le régime de concentration pour lequel la loi de gonflement renseigne sur la géométrie des particules. Cela revient à déterminer le rapport entre le volume "sec" d’asphaltènes (V_{NA}) et le volume de la sphère englobant les particules d’asphaltènes (V_{sphNA}). En considérant la géométrie de disque du nanoagrégat avec ses dimensions décrites dans le Tableau 5.3, on obtient :

$$\phi^* = \frac{V_{NA}}{V_{sphNA}} = \frac{6,7 \times 32^2 \pi}{4/3 \times 32^3 \pi} = 0,16$$

Selon ce calcul, cela signifie que la loi 3D indiquant que le régime de concentration où la distance entre les nanoagrégats évolue comme $1/\phi^{1/3}$ se situe à des fractions volumiques inférieures à 0,16, ce qui correspond au premier point de concentration de l’étude. Pour toutes les concentrations balayées, la loi de gonflement est plutôt en $1/\phi$, ce qui est en bon accord avec la géométrie du nanoagrégat. Les spectres de la Figure 5.15a confirment cette fraction volumique spécifique : le pic d’interaction ne se devine qu’au delà de la fraction 0,22. À $\phi = 0,14$, il n’y a pas d’épaulement relatif à un ordre à moyenne portée comme pour les autres concentrations.

Les dimensions du nanoagrégat décrit en solution diluée dans le toluène sont cohérentes avec ces données à grande concentration. Il faut toutefois nuancer ces résultats compte tenu de la polydispersité des asphaltènes, contribuant à la dispersion des points sur la Figure 5.15b.

5.7 Effet de la température

L'effet de la température sur la taille et la masse des agrégats d'asphaltènes a été évalué entre 25°C et 200°C dans du 1-méthyl-naphtalène deutéré (1MND), par diffusion de neutrons sur une large gamme de q . L'avantage du 1MND est son point d'ébullition élevé (244°C à P_{atm}) qui permet de tester des températures hautes sans placer l'échantillon sous pression contrôlée. Le 1MN est un bon solvant pour les asphaltènes [150; 153].

La Figure 5.16 montre les spectres SANS entre 25°C et 200°C. L'allure générale des spectres est identique à celle observée par SANS dans du toluène D (cf. Figure 5.4). L'oscillation autour de $q = 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ est visible sur tous les spectres, et un régime en forme de plateau est observé pour les faibles valeurs de q . Les asphaltènes se comportent de la même manière dans le toluène et dans le 1MND.

Ces spectres sous l'effet de la température présentent deux comportements selon la gamme de q considérée. Aux petits valeurs de q ($q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), l'intensité décroît nettement avec la température, confirmant les résultats de Espinat et col. [45]. Par contre, à $q > 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, les spectres se superposent, aucun effet de la température n'est observé. Ces comportements sont caractéristiques d'un effet de la température à grande échelle de taille. En reprenant le modèle d'agrégation hiérarchisée décrit dans la section 5.3, l'interprétation de ces résultats est la suivante : la température dissocie les clusters mais les nanoagrégats restent intacts entre 25°C et 200°C.

La réversibilité de cette désagrégation a été évaluée en abaissant la température à 100°C après une montée à 200°C. Les spectres SANS à 100°C se superposent, signifiant que la désagrégation observée lors de l'élévation de température est réversible. L'approximation de Zimm est appliquée pour calculer le rayon de giration des agrégats d'asphaltènes en fonction de la température. Les résultats sont indiqués sur la Figure 5.16.

Cette expérience renforce le schéma d'une organisation de l'agrégation des asphaltènes en deux échelles de taille. D'autre part, la température modifie la structure des clusters, mais n'a pas d'effet sur l'échelle du nanoagrégat.

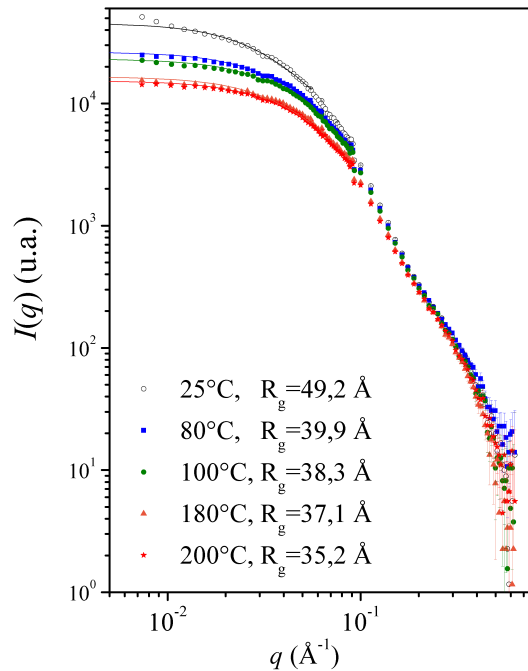


FIGURE 5.16 – Spectres SANS d'une solution d'asphaltènes C7 dans du 1MN-D à 60 g/L (soit $\phi_V = 6 \times 10^{-2}$), entre 25°C et 200°C. Les rayons de giration indiqués sont calculés par l'approximation de Zimm.

5.8 Polydispersité et hétérogénéité chimique

La polydispersité et l'hétérogénéité chimique du matériau asphalténique constitue une limitation majeure dans l'interprétation des données expérimentales. Chaque technique de caractérisation est associée à un domaine d'observation spécifique et renvoie une taille ou une masse moyenne. La comparaison des résultats issus de techniques différentes est rendue difficile par la présence de différents degrés d'agrégation. Borner la distribution de taille voire déterminer la fonction de distribution de taille serait une avancée dans la caractérisation des asphaltènes, en sachant que les propriétés de diffusion sont fonction de la taille des agrégats. La comparaison de l'analyse chimique de chaque classe d'agrégats permet également de dresser des pistes sur les origines de cette diversité de tailles.

L'analyse de la polydispersité des asphaltènes a été réalisée par ultracentrifugation d'une solution d'asphaltènes C7 à 3,0 % dans du toluène, séparée en sept fractions, du surnageant au culot. Les prélèvements ont fait l'objet de plusieurs analyses afin de mettre en évidence l'hétérogénéité chimique et la polydispersité des agrégats d'asphaltènes.

5.8.1 Composition chimique, taille et masse des clusters

Les résultats issus de l'analyse des fractions sont présentés dans le Tableau 5.4. Ils regroupent les données sur la quantité d'asphaltènes prélevée, la fraction massique, et la masse volumique des asphaltènes de chaque fraction. Ils permettent de réaliser un bilan matière et de montrer qu'il boucle de façon satisfaisante (à 3,8 % près). Les fractions massiques sont mesurées par pesée d'une partie aliquote avant et après évaporation.

L'analyse élémentaire des fractions est détaillée dans le Tableau 5.5. Le rapport H/C, relatif à l'aromaticité, ainsi que le pourcentage massique en hétéroéléments (N+O+S), sont calculés. Les résultats obtenus suite à l'analyse des motifs structuraux par ^{13}C RMN pour les fractions F2 à F7 sont présentés en Annexe C.

Les spectres SAXS de chaque fraction sont présentés Figure 5.18, normalisés de manière à pouvoir déterminer M_W en extrapolant $I(q)$ à $q \rightarrow 0$. Cette normalisation est effectuée à l'aide des données des Tableaux 5.4 et 5.5, permettant le calcul de la fraction volumique ainsi que de la densité électronique de chaque fraction, par l'intermédiaire de l'analyse chimique. Le rayon de giration et la masse des agrégats sont calculés par l'approximation de Zimm et présentés dans le Tableau 5.6.

L'évolution des différents paramètres de l'analyse physico-chimique est illustrée Figure 5.17 en fonction de la profondeur de la fraction. La teneur en hétéroéléments ainsi que l'indice d'aromaticité C/H sont tracés en fonction de la masse des agrégats, Figure 5.19.

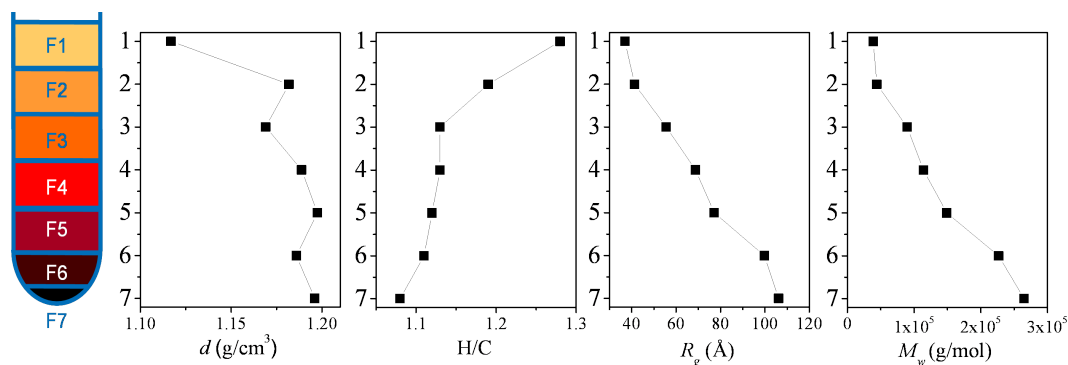


FIGURE 5.17 – Évolution de la masse volumique, du rapport H/C, du rayon de giration et de la masse des agrégats d'asphaltènes dans le tube de centrifugation. F1 : surnageant ; F7 : culot.

TABLEAU 5.4 – Fraction massique (ϕ_m), masse volumique (d), quantité d'asphaltènes récupérée dans chaque fraction prélevée (m_i) et rapportée à la solution initiale (m_i/m_0). F1 : surnageant; F7 : culot; F0 : solution initiale; m_0 : masse initiale d'asphaltènes centrifugés.

Fraction	ϕ_m (–)	d (g/cm ³)	m_i (mg)	m_i/m_0 (–)
F1	$5,86 \times 10^{-3}$	1,117	57,5	0,030
F2	$1,12 \times 10^{-2}$	1,182	117,2	0,061
F3	$2,21 \times 10^{-2}$	1,169	228,1	0,118
F4	$2,79 \times 10^{-2}$	1,189	311,1	0,161
F5	$3,15 \times 10^{-2}$	1,198	378,5	0,195
F6	$4,77 \times 10^{-2}$	1,186	231,0	0,119
F7	$1,91 \times 10^{-1}$	1,196	613,1	0,317
F0	$3,00 \times 10^{-2}$	1,195	1865,0	1

TABLEAU 5.5 – Analyse élémentaire des asphaltènes des fractions centrifugées. F1 : surnageant; F7 : culot; F0 : solution initiale.

Fraction	C (%m)	H (%m)	N (%m)	O (%m)	S (%m)	H/C (atom.)	(N+O+S) (%m)
F1	80,2	8,6	0,8	1,0	6,5	1,29	8,2
F2	81,2	8,1	1,0	1,2	7,1	1,20	9,3
F3	81,4	7,7	1,0	1,6	7,6	1,14	10,2
F4	81,6	7,7	1,0	1,6	7,6	1,14	10,2
F5	81,3	7,7	1,0	1,6	7,6	1,13	10,2
F6	81,3	7,6	1,0	1,7	7,7	1,12	10,4
F7	82,0	7,4	1,1	1,7	8,0	1,08	10,8
F0	82,2	7,5	1,0	1,8	7,7	1,09	10,5

TABLEAU 5.6 – Rayon de giration et masse des agrégats d'asphaltènes C7 issus des 7 fractions centrifugées, suite à l'approximation de Zimm (cf. Figure 5.18). F1 : surnageant; F7 : culot; F0 : solution initiale non centrifugée.

Fraction	R_g (Å)	M_W (g/mol)
F1	37,0	$3,88 \times 10^4$
F2	41,4	$4,42 \times 10^4$
F3	55,5	$8,96 \times 10^4$
F4	68,7	$1,14 \times 10^5$
F5	77,1	$1,49 \times 10^5$
F6	99,8	$2,27 \times 10^5$
F7	106,2	$2,65 \times 10^5$
F0	97,7	$2,23 \times 10^5$

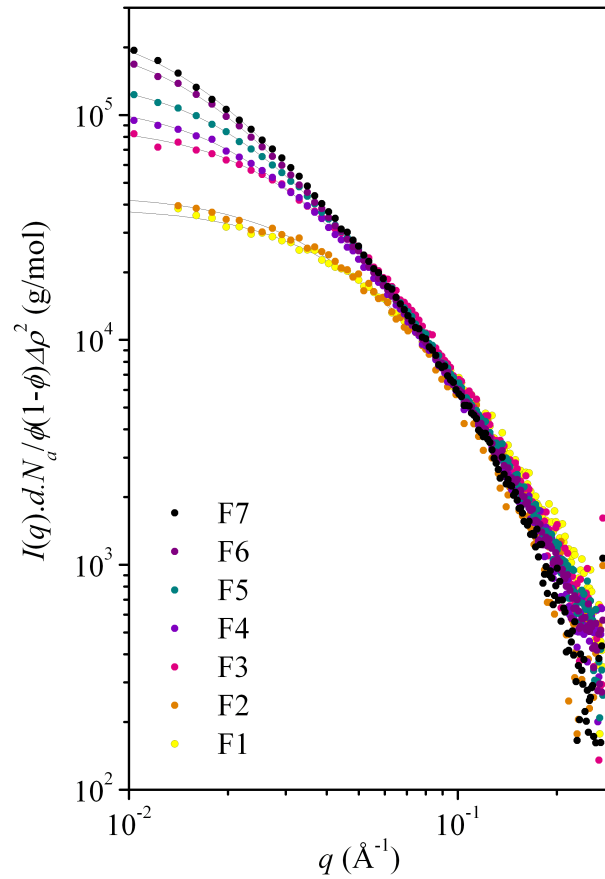


FIGURE 5.18 – Spectres SAXS des 7 fractions centrifugées d’asphaltènes C7 dans du toluène à 30 g/L (soit $\phi_V = 3 \times 10^{-2}$). L’intensité diffusée est normalisée par la fraction volumique et le terme de contraste. L’extrapolation à $q \rightarrow 0$ est une bonne indication de la masse des agrégats. Lignes : Approximation de Zimm. F1 : surnageant ; F7 : culot.

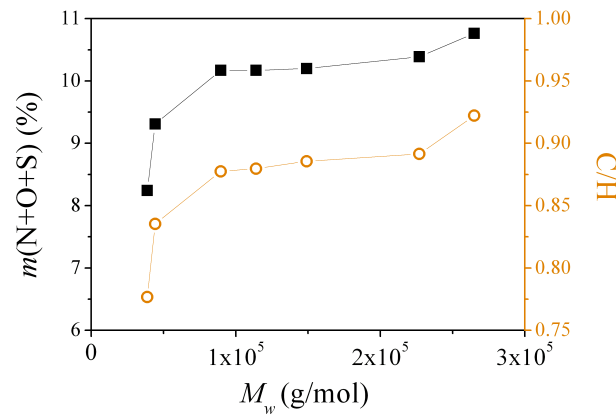


FIGURE 5.19 – Teneur en hétéroéléments (N+O+S) (carrés) et rapport C/H en fonction de la masse des agrégats d’asphaltènes (cercles).

5.8.2 Validation de la séparation

L'analyse physico-chimique des fractions et les spectres SAXS avec leur analyse quantitative par la détermination des tailles et des masses indiquent une réelle séparation de la solution d'asphaltènes. Des variations significatives de taille, de masse, ainsi que de composition chimique sont observées le long du tube de centrifugation. Les conditions de centrifugation choisies sont adaptées à la solution d'asphaltènes. Le rayon de giration varie entre 37 et 106 Å et la masse des agrégats varie entre $3,8 \times 10^4$ et $2,65 \times 10^5$ g/mol. La séparation se fait par différence de tailles car les masses volumiques sont constantes, sauf pour la fraction F1 où la contribution du contraste de densité est importante.

Le fractionnement par centrifugation est validé si la technique ne détruit pas le système, malgré la vitesse de rotation appliquée. La somme des fractions *au prorata* de leur volume relatif doit avoir les mêmes propriétés que la solution initiale. La technique SAXS est un bon moyen de le vérifier. L'allure du spectre correspondant à la somme de l'intensité de diffusion des fractions est comparée à celle de la fraction initiale F0. Dans le cas de cette étude, l'équation suivante doit être respectée :

$$\frac{I(q)_0}{\phi_0} = \frac{1}{\phi_0} \sum_{i=1}^7 \frac{I(q)_i}{\phi_{Xi}} \frac{V_i}{V_0} \phi_i \quad (5.12)$$

où l'indice 0 est relatif à la solution initiale d'asphaltènes non centrifugée, l'indice i est relatif à la fraction i , V est le volume de la fraction prélevée, ϕ_{Xi} est la fraction volumique d'asphaltènes de la solution mesurée aux rayons X et ϕ_i est la fraction volumique d'asphaltènes dans la fraction prélevée.

Le résultat présenté Figure 5.20 montre que la centrifugation ne détériore pas le système, car le spectre F_0 correspondant au membre de gauche de l'équation 5.12 se superpose au spectre $\sum F_i$ correspondant au membre de droite de l'équation 5.12. Cette méthode est imparable pour affirmer que l'étape de centrifugation n'a pas détruit les agrégats d'asphaltènes.

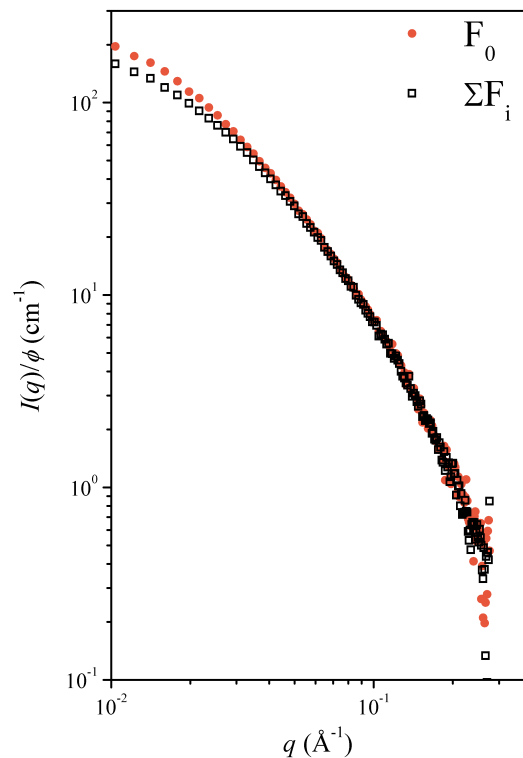


FIGURE 5.20 – $\sum F_i$: Spectre SAXS correspondant à la somme des spectres SAXS des 7 fractions centrifugées d'asphaltènes dans du toluène selon l'équation 5.12. F_0 : spectre SAXS de la solution initiale d'asphaltènes dans du toluène.

D'autre part, cette démonstration apporte une information importante quant à l'indépendance des fractions. La séparation par classe conserve la distribution de tailles, les systèmes n'ont pas atteint un nouvel équilibre après fractionnement. On peut considérer l'indépendance des agrégats.

5.8.3 Discussion

Organisation de l'agrégation L'allure des spectres SAXS varie significativement d'une fraction à l'autre, conformément à ce qui a été présenté par Fenistein et col. [49], ce qui traduit des différences notables entre les asphaltènes séparés. Deux comportements se distinguent en fonction de la gamme de q considérée. Aux petites valeurs de q , l'intensité augmente avec la profondeur du prélèvement : les agrégats sont plus gros vers le fond du tube de centrifugation. Au contraire, à $q > 8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, tous les spectres se superposent : les agrégats des différentes fractions présentent une même structure à petite échelle, indépendamment de leur masse. Ce comportement est caractéristique d'une agrégation fractale, avec des clusters polydisperses en terme de nombre d'agrégation de sous-unités.

La Figure 5.21 représente la masse en fonction du rayon de giration des agrégats sur une échelle logarithmique et confirme l'organisation fractale de l'agrégation précédemment décrite. L'alignement des points est tel que $M_W \propto R_g^D$ avec $D = 1,8$. Fenistein et col. [49] ont obtenu la même relation avec $D = 2$. Il faut noter que l'étendue de M_W et de R_g ainsi que la gamme de q accessible pour l'approximation de Zimm vont influencer la précision sur D . Si on rapporte ces masses à celle du nanoagrégat (NA) constituant les agrégats fractals, décrit section 5.3, on peut calculer le nombre d'agrégation tel que $N = \frac{M_W}{M_{NA}}$ avec $M_{NA} = 10^4 \text{ g/mol}$. Une échelle en nombre d'agrégation est représentée par l'ordonnée droite de la Figure 5.21. Le nombre d'agrégation moyen est de 4 dans la fraction surnageante, et de 30 dans la fraction culot.

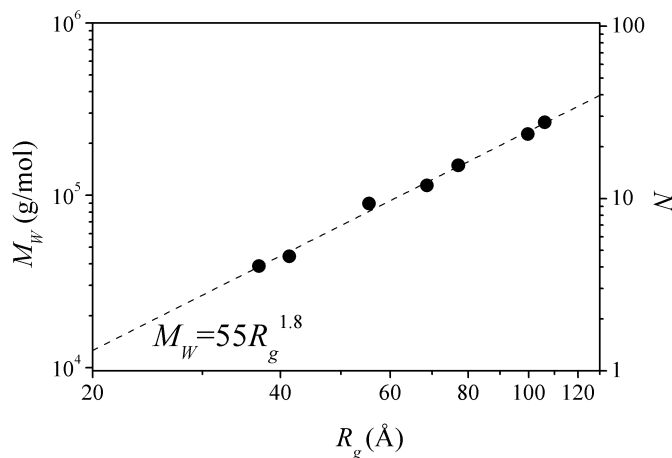


FIGURE 5.21 – Masse des agrégats d'asphaltènes en fonction de leur rayon de giration sur une échelle logarithmique, pour les fractions issues de l'étape de centrifugation. Échelle de droite : nombre d'agrégation calculé par rapport à la masse du nanoagrégat (10^4 g/mol).

Hétéroéléments, aromaticité et motifs structuraux La masse volumique des fractions varie peu, hormis celle du surnageant F1 qui est notablement plus faible. L'analyse élémentaire, détaillée dans le Tableau 5.5, met en évidence des différences de composition chimique par l'intermédiaire du rapport H/C et de la teneur en hétéroéléments (N+O+S). La singularité de F1 par rapport aux autres fractions est notée. La masse et la taille des agrégats augmentent régulièrement le long du tube de centrifugation. Dans l'analyse des motifs structuraux, Annexe C, il n'apparaît aucune différence

significative entre les fractions F2 à F7, compte tenu de l'écart-type des résultats. Malgré un rapport global H/C qui diminue avec la profondeur de la fraction, le nombre d'atomes de carbone aromatique n'augmente pas et la longueur des chaînes aliphatiques, représentée par la teneur en CH₂, ne varie pas. Le rapport CH₂/CH₃ (qui n'est pas montré dans l'annexe) ne présente pas de tendance. Une diminution de ce rapport indiquerait un raccourcissement des chaînes. La précision des mesures du fait de l'hétérogénéité chimique des molécules ne permet pas de différencier ces fractions.

Parmi les forces d'interaction possibles entre nanoagrégats pour la formation de clusters, la présence d'hétéroéléments peut provoquer des réactions acide-base et des liaisons hydrogène. Les nanoagrégats s'associeront donc davantage si les molécules qui les constituent sont riches en hétéroéléments. C'est en effet ce qu'on observe sur la Figure 5.19 : F1 et F2, qui sont peu associées, contiennent moins d'hétéroéléments que F3→F7. C'est notamment le cas pour l'oxygène : F7 contient 70% d'oxygène de plus que F1. Ce type d'information avait été mis en avant par Espinat et col. [44], qui ont montré que la masse des asphaltènes de diverses origines est proportionnelle à la teneur en hétéroéléments.

Les hétéroéléments semblent favoriser l'agrégation des nanoagrégats, mais les gros clusters ne contiennent pas plus d'hétéroéléments que les moyens, le profil étant stable entre F3 et F7 sur la Figure 5.19. Ainsi, la polydispersité en nombre d'agrégation des clusters ne serait pas uniquement induite par une teneur plus ou moins élevée en hétéroéléments.

La Figure 5.19 indique l'évolution du rapport C/H en fonction de la masse des agrégats, relatif au degré d'aromaticité des molécules. L'allure est identique à celle de la teneur en hétéroéléments, l'indice d'aromaticité suit une évolution proportionnelle à celle de la teneur en hétéroéléments. Les mêmes interprétations que celles données pour la teneur en hétéroéléments peuvent être avancées : l'aromaticité semble favoriser l'association des nanoagrégats, mais n'est pas à l'origine de la formation de clusters plus ou moins gros.

Une analyse plus spécifique, telle que la distinction des groupes chimiques fonctionnels spécifiques, apporterait son intérêt pour mieux différencier les fractions. Selon leur accessibilité, ils pourraient constituer des points d'accrochage.

Conclusion La séparation par centrifugation a mis en évidence qu'une solution d'asphaltènes est constituée de clusters de différentes tailles, et que ces tailles peuvent être décrites en terme de nombre d'agrégation. Aussi, cette expérience a montré qu'une fois séparées, ces classes d'agrégats ne se réorganisent pas vers un nouvel équilibre et une nouvelle taille moyenne d'agrégat. Chaque classe reste distincte et agrégée comme dans la solution initiale. Nous ne sommes donc pas en présence d'un équilibre stabilisé par l'environnement des agrégats. C'est probablement la diversité des structures moléculaires et fonctions chimiques spécifiques qui provoquent cette polydispersité en taille et en nombre d'agrégation, mais le rôle des hétéroéléments doit être déterminé par une analyse plus fine de ces fractions.

5.9 Dimensions hydrodynamiques par DLS

Les techniques expérimentales employées dans cette étude mettent en évidence les propriétés statiques des asphaltènes. Il a été montré en début de chapitre que les longueurs de corrélation observées par diffusion statique de rayonnement correspondent bien à des dimensions d'agrégats stables, et non pas à des fluctuations temporelles de densité. Il est donc approprié de considérer les asphaltènes comme une phase dispersée à l'échelle colloïdale dans un solvant.

Connaître la relation entre le rayon hydrodynamique et le rayon de giration des particules apporte une information d'importance sur l'organisation de la matière au sein des agrégats. Dans le cas des asphaltènes, les clusters sont définis comme des agrégats fractals par l'intermédiaire de la diffusion statique de rayonnement (SAXS). L'estimation de la solvation de ces agrégats par des mesures de viscosité en fonction de la concentration a également confirmé ce caractère fractal [20]. Dans cette section, nous proposons de déterminer le rayon hydrodynamique des clusters par diffusion dynamique de la lumière (DLS), afin d'affiner notre compréhension de l'aggrégation.

Une solution d'asphaltènes est séparée en plusieurs fractions par ultracentrifugation. Après avoir fait l'objet d'analyses approfondies par SAXS pour déterminer les rayons de giration moyens et les masses d'agrégats dans chaque fraction (voir section 5.8), ces solutions diluées ($\phi = 5 \times 10^{-4}$) sont sondées par DLS pour enregistrer le signal de relaxation des particules. Les rayons hydrodynamiques sont déterminés par l'analyse de la décroissance multi-exponentielle du signal.

Le signal de fluorescence significatif des asphaltènes a nécessité d'adapter l'instrumentation en premier lieu, pour améliorer la qualité du signal de diffusion cohérente, qui est le signal d'intérêt pour cette étude.

5.9.1 Phénomène de fluorescence

Les premières mesures mises en œuvre sur l'instrument commercial Vasco ont mis en évidence la présence d'un signal incohérent appauvrissant le signal de relaxation des particules. Ceci est notamment observé pour les fractions correspondant aux surnageants (F1→F3), présentant peu de signal de diffusion. Pour les fractions plus lourdes, le signal de diffusion est élevé et domine le signal incohérent. La difficulté réside donc dans le traitement de données des fractions surnageantes.

Ce signal incohérent provient de la fluorescence des molécules d'asphaltènes, largement exploitée par ailleurs [63]. La Figure 5.22a présente le spectre de fluorescence d'une solution d'asphaltènes, pour une excitation à la longueur d'onde de l'analyse par DLS. Un massif étendu, visible après la raie d'excitation entre 660 et 850 nm, correspond au signal de fluorescence des asphaltènes. Le toluène quant à lui ne fluoresce pas.

Cette observation justifie l'emploi d'un filtre passe-bande, limitant ce problème. Un filtre, centré en 660 nm et de largeur à mi-hauteur 10 nm, est placé avant l'enregistrement du signal, selon le schéma de la Figure 3.10b. Les corrélogrammes de la fraction F3 présentés Figure 5.22b permettent d'évaluer l'effet du filtre sur le signal de relaxation. On remarque que l'emploi du filtre est bénéfique pour la qualité du signal.

Dans ce qui suit, l'utilisation du filtre passe-bande est privilégiée. Le schéma du montage correspond à celui de la Figure 3.10b, avec une géométrie de collecte de l'intensité diffusée à 90°. C'est grâce à l'emploi d'un photodétecteur ultra-sensible (APD) qu'on obtient un signal de qualité dont la décroissance peut être analysée par une fonction multi-exponentielle.

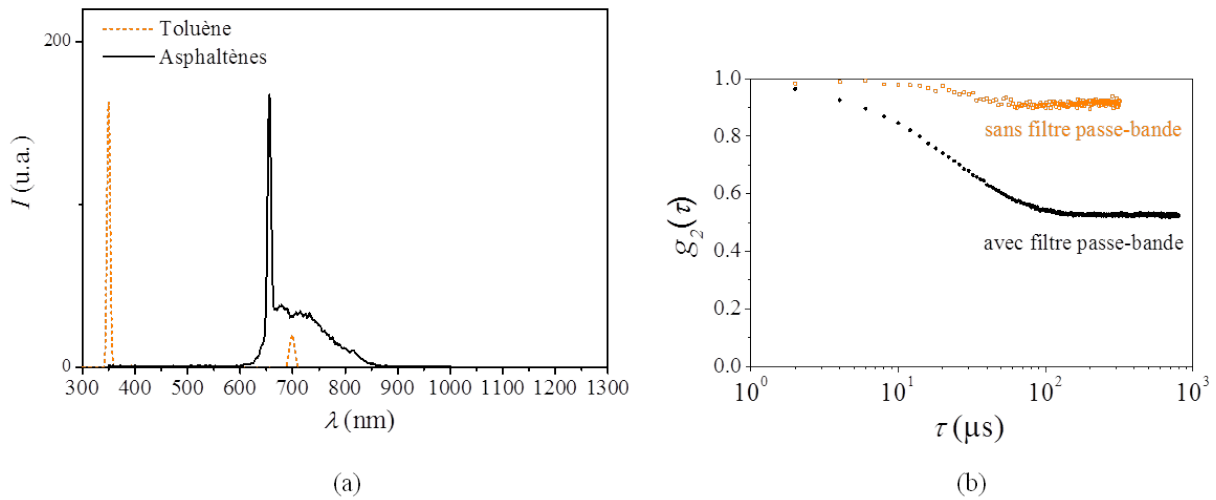


FIGURE 5.22 – (a) Spectres de fluorescence du toluène et d’une solution d’asphaltènes dans du toluène (F3) excitée à $\lambda = 656$ nm. (b) Fonctions d’autocorrélation obtenues par DLS de F3 avec et sans filtre passe-bande.

5.9.2 Relaxation du signal de diffusion des asphaltènes

Les six fractions ont été analysées pour enregistrer le signal de relaxation des asphaltènes. Les corrélogrammes sont présentés Figure 5.23a. Malgré l’emploi du filtre passe-bande, on note que le rapport signal/bruit est plus faible pour les fractions des surnageants, car le filtre ne supprime pas la totalité du signal de fluorescence. Toutefois, la bonne qualité des données permet d’exploiter la décroissance exponentielle. Qualitativement, ces corrélogrammes mettent en évidence des différences de taille de particules entre les fractions. La fraction F1 relaxe significativement plus vite que la fraction F3, qui relaxe plus vite que la fraction F6.

5.9.3 Analyse des corrélogrammes

L’ajustement par les approximants de Padé est appliqué à ces données. Les résidus de ce traitement, présentés Figure 5.23b, sont d’amplitude très faible ($\leq 1\%$ crête-crête) et statistiquement répartis. Les rayons hydrodynamiques obtenus par l’analyse de la relaxation multi-exponentielle indiquent que les fractions ne sont pas monodisperses, d’où la représentation sous forme d’histogrammes Figure 5.24.

Le rayon hydrodynamique moyen, représenté sur chaque histogramme par une barre en pointillés, correspond à la moyenne en nombre.¹ Les résultats numériques sont repris dans le Tableau 5.7. Une séparation en terme de dimension hydrodynamique est clairement observée, le rayon moyen du surnageant est de 47 Å, augmentant progressivement pour atteindre 104 Å dans la fraction culot.

5.9.4 Discussion

Les propriétés hydrodynamiques résultant de cette étude par diffusion dynamique de la lumière montrent que les particules en mouvement dans les solutions d’asphaltènes correspondent aux clusters décrits par diffusion statique de rayons X. Ce résultat est novateur car jusque là, seule la diffusion de rayonnement statique (SAXS et SANS) mettait en évidence un niveau d’agrégation supérieur à celui du nanoagrégat. Les données du Tableau 5.7 sont tracées Figure 5.25. Le nanoagrégat décrit à la section 5.3 est également représenté, son rayon hydrodynamique étant calculé par la relation décrite à l’équation 5.6.

1. Les grosses particules contribuent significativement au signal de diffusion, d’où des rapports d’intensité élevés, mais c’est la proportion en nombre des petites particules qui va décaler la moyenne en nombre vers les faibles valeurs de taille.

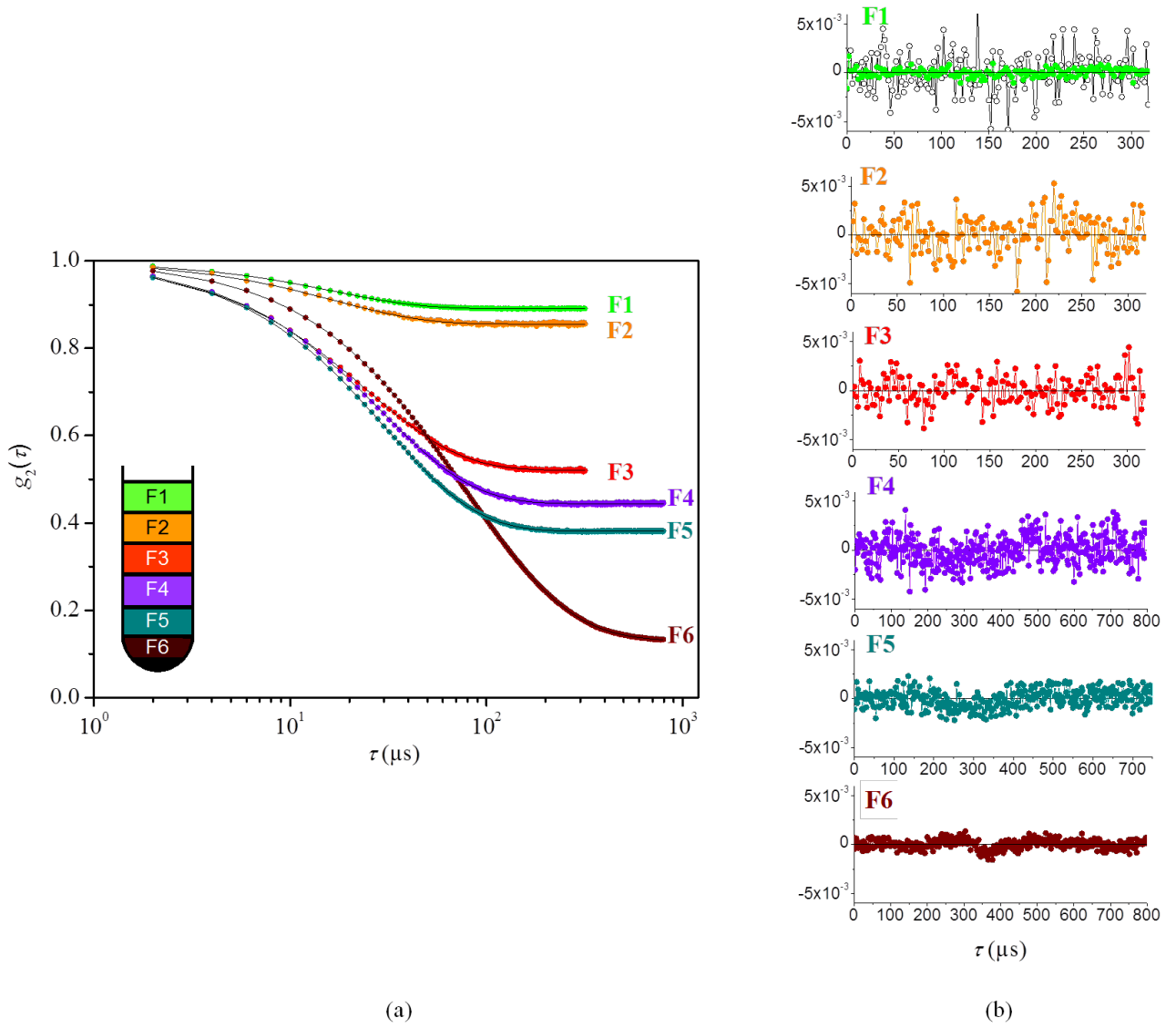


FIGURE 5.23 – (a) Fonctions d'autocorrélation expérimentales des fractions F1 (surnageant) à F6 (culot) et ajustements de Padé. (b) Résidus issus du traitement des corrélogrammes par l'ajustement de Padé. Pour la fraction F1, les résidus issus de deux durées de mesure différentes sont présentés.

TABLEAU 5.7 – Rayon hydrodynamique moyen (en nombre) des asphaltènes dans chaque fraction estimé par DLS, rayon de giration moyen des clusters déterminé par SAXS et rapport R_H/R_g .

Fraction	$\overline{R_H}$ (Å)	R_g (Å)	$\overline{R_H}/R_g$
F1	47	37,0	1,3
F2	54	41,4	1,3
F3	55	55,5	1,0
F4	64	68,7	0,9
F5	70	77,1	0,9
F6	104	99,8	1,0

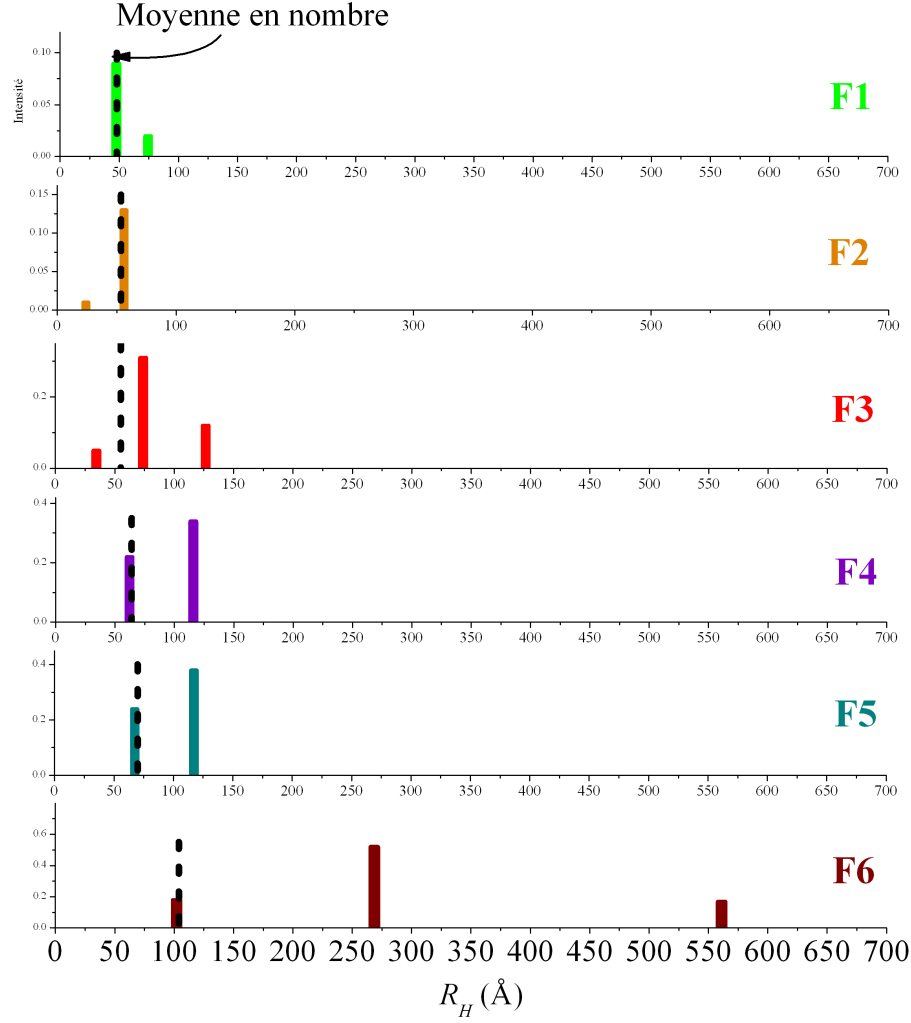


FIGURE 5.24 – Histogrammes de répartition de taille en intensité obtenus par la méthode de Padé-Laplace. Les barres en pointillés correspondent au calcul de la moyenne en nombre, \bar{R}_H , dont le résultat est repris dans le Tableau 5.7.

L'ensemble des données présente une cohérence intéressante. Pour les tailles les plus grandes, une relation du type $R_H = R_g$ est observée. Dans le cas d'un arrangement fractal, cette relation est obtenue pour des dimensions fractales proches de 2,5 [123], ce qui correspond à des agrégats denses. Par ailleurs, les petites tailles s'alignent avec le nanoagrégat selon une relation du type $R_H = \sqrt{5/3}R_g$, caractéristique pour un arrangement sphérique. Malgré un nombre de points expérimentaux limité, ces résultats sont en accord avec l'échelle en nombre d'agrégation présentée sur le graphe de la Figure 5.21, qui est reprise sur la Figure 5.25. Le nombre d'agrégation, calculé comme le rapport entre la masse du cluster et celle du nanoagrégat constituant le cluster, augmente avec la taille du cluster. Dans le cas d'une agrégation fractale, les clusters sont denses lorsque leur nombre d'agrégation est petit (correspondant ici à $N = 4$ et $N = 6$). On s'attend à une relation entre le rayon hydrodynamique et le rayon de giration de type sphérique, la dénomination fractale n'est pas appropriée étant donnée l'échelle de taille considérée. Par contre, lorsque le nombre d'agrégation devient grand (dès $N = 9, 4$ dans le cas présenté ici), le caractère fractal prend son sens. Dans ce cas, les agrégats sont moins denses en fonction de leur dimension fractale. Une invariance d'échelle commence à s'observer.

Sans être en parfait accord en valeur absolue, ces résultats sont proches de ceux présentés par Barré et col. [20]. Un rapport R_H/R_g de 0,6 a été déterminé pour les agrégats d'asphaltènes, correspondant à une dimension fractale de 2,1. Le calcul du rayon hydrodynamique est fait dans ce cas à l'aide de la

viscosité intrinsèque des asphaltènes déterminée aux faibles concentrations. Cette relation est établie pour des tailles d'agrégats plus grandes.

Selon l'approche développée ici, dont les résultats sont résumés Figure 5.25, il serait intéressant d'estimer la relation (R_g, R_H) pour des nombres d'agrégation plus grands. On peut s'attendre à trouver une relation du type $R_H = 0,6R_g$ correspondant à des clusters moins denses.

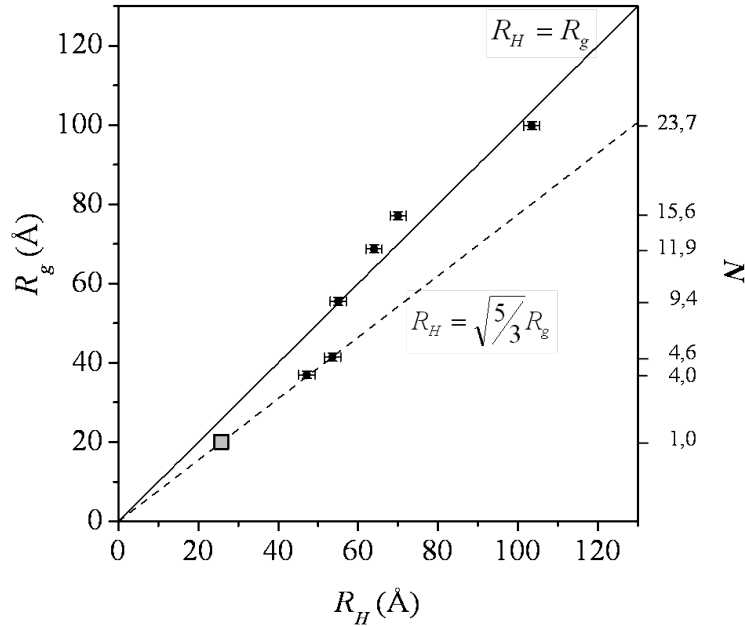


FIGURE 5.25 – Rayon de giration des clusters en fonction du rayon hydrodynamique des asphaltènes dans du toluène. Le symbole carré correspond aux dimensions du nanoagrégat décrit à la section 5.3. Échelle de droite : indication des nombres d'agrégation correspondant à ceux déterminés Figure 5.21 à partir des différentes masses moyennes mesurées.

5.10 Connaissances acquises

Au cours de ce chapitre, nous avons approfondi nos connaissances sur le comportement des asphaltènes en solvant modèle. Nous avons tout d'abord validé l'approche colloïdale cinétique : les asphaltènes en solution se déplacent selon un mouvement brownien, les agrégats formés ont une durée de vie longue. Deux autres leviers nous ont permis d'argumenter ce propos. La dilution poussée n'a pas d'effet significatif sur l'état d'agrégation, ce qui confirme la stabilité des agrégats. D'autre part, la séparation des agrégats par taille ne conduit pas à un nouvel équilibre au sein des fractions. Ce n'est pas un équilibre thermodynamique qui est à l'origine des longueurs de corrélation mesurées, mais bien une barrière cinétique résultant à une agrégation finie irréversible.

La revue bibliographique nous a amenés à détailler une littérature abondante dans ce domaine. Cependant, l'organisation de la matière à petite échelle, celle du nanoagrégat, n'est pas connue. Une partie essentielle du travail présenté dans ce chapitre nous a permis de décrire avec finesse le nanoagrégat par le couplage des techniques de diffusion de rayonnements. Nous avons su générer un nombre de contraintes élevé permettant une analyse plus spécifique de la structure. Ce système contraint a été ajusté par un modèle de facteur de forme. Celui-ci rend compte d'une part de la géométrie et de la composition des nanoagrégats, et d'autre part de leur association au sein de clusters fractals. Le nanoagrégat est décrit au mieux par un disque de petite hauteur (6,7 Å) et de rayon 32 Å. Il révèle une organisation cœur/couronne de la matière, avec un cœur dense, aromatique, et une couronne moins dense, aliphatique. La polydispersité sur le cœur, introduite dans le modèle, est faible, révélatrice d'une organisation structurée à cette échelle. Ce nanoagrégat possède une masse de près de 10^4 g/mol, ce qui lui confère un nombre de monomères compris entre 10 et 20, estimation s'appuyant sur les données de la littérature pour la masse des molécules d'asphaltènes. Le cluster de nanoagrégats possède en moyenne 12 nanoagrégats et sa masse est d'environ $1,2 \times 10^5$ g/mol.

La concentration de nanoagrégation (CNAC), en référence à celle décrite dans la littérature, a été étudiée par les techniques de diffusion de rayonnements. Des modifications à cette échelle ont été observées lors de la dilution pour des concentrations allant de 50 à 5000 mg/L. Cependant aucune interprétation définie de l'évolution des spectres de diffusion n'a pu être proposée. Malgré un soin particulier aux conditions expérimentales, il n'est pas exclu que l'existence de traces d'eau puisse induire de sérieux biais dans l'interprétation des résultats.

En revanche, la loi de gonflement des nanoagrégats a été analysée aux très fortes concentrations, et a mis en évidence une loi de type 1D, décrivant un arrangement plaquettaire, en accord avec la géométrie de disque du nanoagrégat.

Une étude sur une gamme de taille étendue, à des températures allant de 25 à 200°C, a confirmé l'arrangement des agrégats d'asphaltènes en deux tailles caractéristiques (le nanoagrégat et le cluster). Les résultats obtenus indiquent une sensibilité des clusters à la température, tout en conservant l'organisation à plus petite échelle inchangée. De fait, le nanoagrégat n'est pas affecté par cette variation de température. Ces observations d'importance indiquent que les forces d'interaction impliquées dans l'association des molécules et dans l'agrégation des nanoagrégats en clusters sont d'intensité et/ou d'origine significativement différentes.

Le caractère polydisperse des solutions d'asphaltènes a été analysé par un fractionnement et une analyse physico-chimique approfondie des fractions. Une fois de plus, deux tailles caractéristiques et un arrangement fractal de l'agrégation sont observés. La polydispersité des clusters est importante mais leur taille est finie, et leur taille maximale est de 106 Å. La taille minimale mesurée est proche de celle

du nanoagrégat. Cette expérience nous a également permis de montrer l'indépendance des fractions séparées. Le mélange ne redistribue pas les populations de molécules d'asphaltènes. La population de clusters constitués de nanoagrégats apparaît comme stable.

Une loi de distribution de taille pourrait être modélisée, en prenant en compte les conditions expérimentales de séparation, le bilan matière et l'analyse physico-chimique des fractions. Elle permettrait d'estimer les bornes de taille, et de quantifier la proportion de gros agrégats dans la solution. Ces données ont un intérêt pour appréhender les propriétés de diffusion des asphaltènes dans le réseau poreux des catalyseurs.

L'hétérogénéité chimique des asphaltènes, par la présence d'hétéroéléments (N, O, S) en fonction de la taille des clusters, a montré son effet sur l'agrégation. Toutefois, l'analyse globale mise en œuvre n'est pas assez fine pour déterminer les interactions à l'origine de l'agrégation. Une analyse plus détaillée du rôle des groupements fonctionnels des asphaltènes issus des fractions permettrait d'estimer les liaisons chimiques responsables des différents degrés d'agrégation.

Les propriétés dynamiques des asphaltènes en bon solvant, par l'intermédiaire des coefficients de self-diffusion, ont pour la première fois été déterminées par diffusion dynamique de la lumière. La qualité des données obtenues a permis de calculer assez précisément des rayons hydrodynamiques moyens. Le rapport entre le rayon hydrodynamique et le rayon de giration, déduit de la diffusion de rayons X aux petits angles pour plusieurs tailles d'agrégats, nous apporte une information supplémentaire sur l'organisation au sein des clusters. Un caractère fractal est observé.

L'emploi d'un solvant modèle mimant les propriétés de l'environnement complexe constitué par les maltènes s'est révélé essentiel pour décrire avec précision le comportement structural des asphaltènes. Les informations obtenues serviront de base pour aborder les systèmes naturels complexes que sont les résidus sous vide.

Chapitre 6

Les résidus sous vide en conditions de procédés

Les connaissances acquises sur la macrostructure des asphaltènes en solvant modèle constituent une source d'information essentielle pour aborder la caractérisation des asphaltènes dans leur milieu naturel. L'étude du résidu sous vide à haute température permet de se rapprocher des conditions des procédés d'hydrotraitement. L'optimisation de cette étape industrielle requière une compréhension approfondie de l'organisation structurale du système colloïdal.

La méthodologie mise en œuvre en solvant modèle est transposée au résidu sous vide. Elle comprend des mesures de taille et de masse par l'intermédiaire de la diffusion de rayons X, l'évaluation de l'effet de la concentration et de la température sur l'organisation structurale et sur les propriétés rhéologiques des systèmes. La polydispersité des agrégats s'est avérée être un paramètre important dans la caractérisation du système, elle est également évaluée dans le résidu sous vide. Enfin, une analyse multi-échelle est mise en œuvre dans le but de décrire les différentes échelles de taille entrant en jeu dans l'organisation de la matière.

Cette approche est appliquée à deux familles d'échantillons :

- RSV recombiné : Des résidus sous vide à teneur variable en asphaltènes sont reconstitués en diluant le résidu par ses maltènes, obtenus par séparation au préalable. Elle a l'avantage de pouvoir préparer des échantillons à concentration en asphaltènes connue, mais cette dernière ne dépassera pas la concentration initiale du RSV. D'autre part, la séparation des maltènes implique l'emploi d'un solvant précipitant. Bien que ce solvant soit évaporé, il pourra affecter les propriétés du RSV. Le RSV recombiné sera moins représentatif du système en condition de procédé.

- RSV nanofiltré : Le résidu sous vide est fractionné par nanofiltration, sans addition de solvant, à l'aide de membranes de tailles de pore variées. Les couples perméats/rétentats de RSV obtenus contiennent des teneurs variables en agrégats. La polydispersité est également réduite. Dans ces conditions, on s'affranchi des artefacts potentiellement introduits dans la méthode précédente par la séparation des maltènes. En revanche, la concentration en agrégats n'est pas connue. Le nombre de valeurs de concentration est également limité vue la lourdeur de la préparation.

La diffusion de rayons X est une technique qui permet d'analyser le système naturel (résidu sous vide) constitué par les asphaltènes dispersés dans les maltènes. La difficulté pour le traitement des spectres de diffusion provient de l'identification claire de ce qu'est la phase dispersée (les asphaltènes) et par la suite la phase continue. Cette phase continue servira de témoin, de manière analogue au rôle du toluène pour les solutions asphalténiques diluées. Par l'identification de ces phases, on pourra ainsi calculer les fractions volumiques ϕ et le terme de contraste $\Delta\rho^2$ à partir des compositions chimiques, et

développer l'approche classique pour le traitement des spectres de diffusion, mise en œuvre en solvant modèle.

6.1 Le résidu sous vide dans son ensemble

Avant de considérer le résidu sous vide en tant qu'un mélange d'asphaltènes et de maltènes, commençons par observer son organisation colloïdale globale pour identifier les échelles de taille pertinentes à l'étude du comportement colloïdal du système. Nous pourrions ensuite comparer le RSV et les maltènes à cette échelle en fonction du solvant précipitant employé.

6.1.1 Observations multi-échelle

L'analyse du RSV sur une échelle de taille étendue est faite par diffusion de rayons X. La Figure 6.1 présente l'intensité diffusée du RSV Safaniya à 25°C et 80°C pour une gamme de q allant de 3×10^{-4} à $3,5 \text{ \AA}^{-1}$. L'acquisition est faite par les techniques USAXS, SAXS et WAXS. Cette échelle d'observation étendue permet de mettre en relation l'organisation de la matière de l'angström au micron. Trois domaines sont caractérisés sur les spectres de la Figure 6.1.

Petites valeurs de q : d'importantes remontées de l'intensité aux petites valeurs de q sont observées sur des résidus sous vide (pour $q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), conformément à la littérature [46; 69]. Elles ont été attribuées à la présence de gros agrégats d'asphaltènes, présents à environ 2% dans les RSV [69]. On observe une diminution de cette pente entre 25°C et 80°C.

Domaine intermédiaire : dans cette gamme de q (entre 10^{-2} et $5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), une dépendance en q est observée, caractéristique de la structure à l'échelle du nanomètre. Les spectres à 25°C et 80°C se superposent.

Grandes valeurs de q : pour $q > 5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, l'organisation à l'échelle atomique est mise en évidence. Une large bande de diffusion des rayons X due à la structure à petite échelle du produit liquide est positionnée en $q = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$, et un épaulement à $q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ se devine à 25°C et 80°C. À 25°C, deux pics de diffraction sont visibles à $q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$. Ces pics, relatifs à l'organisation cristalline des paraffines, ont disparu à 80°C.

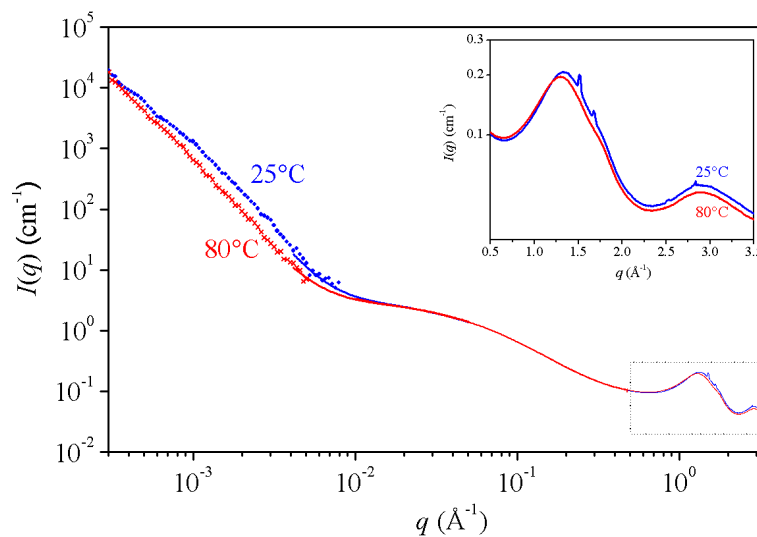


FIGURE 6.1 – Spectres USAXS, SAXS et WAXS du RSV Safaniya à 25°C et 80°C. L'insert correspond à la partie WAXS agrandie.

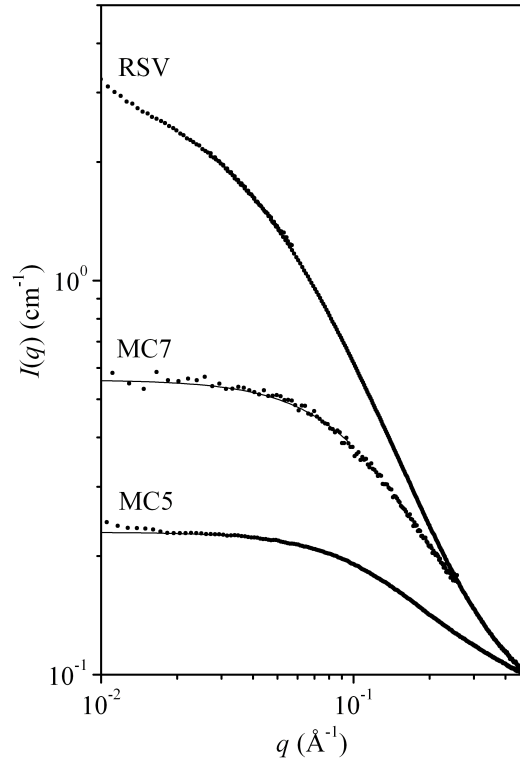


FIGURE 6.2 – Spectres SAXS en intensité absolue du RSV Safaniya et de ses maltènes C7 et C5 (MC7 et MC5) à 80°C. Les approximations de Zimm sont représentées pour le MC5 ($R_g = 7,8 \text{ \AA}$ et $I_0 = 0,23 \text{ cm}^{-1}$) et pour le MC7 ($R_g = 12,0 \text{ \AA}$ et $I_0 = 0,56 \text{ cm}^{-1}$).

Mise en évidence de la présence de paraffines La juxtaposition des spectres USAXS et WAXS du RSV à 25°C et 80°C nous permet de mettre en relation la diminution de la remontée de l'intensité à petites valeurs de q et la disparition des pics de diffraction des paraffines à grandes valeurs de q . Parallèlement, des observations par microscopie optique sous lumière polarisée mettent en évidence la fonte des cristaux de paraffine vers 49°C (voir Annexe D). Une partie de cette remontée d'intensité observée à température ambiante, significative de fluctuations de densité électronique à grande échelle, est donc attribuée à la présence de cristaux de paraffines.

Afin de s'affranchir de la présence de cristaux de paraffines, la température minimum pour l'étude du RSV Safaniya est fixée à 80°C.

6.1.2 Échelle nanométrique

La Figure 6.2 présente la partie intermédiaire de q de la Figure 6.1, soit le spectre SAXS du RSV Safaniya à 80°C. Le RSV dont on a retiré les asphaltènes par précipitation au n -pentane ou au n -heptane correspond respectivement aux maltènes C5 et C7. Leurs spectres sont également représentés sur la figure. L'intensité diffusée des maltènes est nettement inférieure à celle du RSV, conformément aux observations de Espinat et col. [46].

Comparaison des spectres des maltènes C5 et C7 Les maltènes C5 présentent une très faible dépendance en q : l'intensité diffusée est proche d'un signal plat. Le rayon de giration mesuré par l'approximation de Zimm (équation 3.26) est égal à $7,8 \text{ \AA}$ et l'intensité à angle nul est égale à $0,23 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la présence de petits agrégats ou de grosses molécules isolées. Par contre, l'intensité diffusée par les maltènes C7 présente une dépendance en q plus marquée avec $R_g = 12,0 \text{ \AA}$ et

$I_0 = 0,56 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la présence d'agrégats diffusants.

Pour interpréter les spectres de diffusion du RSV, vus aux Figures 6.1 et 6.2, il est nécessaire de connaître la concentration et la composition de la phase agrégée et de la phase continue. Cela permet de déterminer la fraction volumique ϕ et le terme de contraste $\Delta\rho^2$, requis dans l'équation de la diffusion, équation 3.18. Ces informations ne sont pas faciles d'accès pour le milieu naturel que représente le RSV, contrairement aux solutions d'asphaltènes dans un solvant modèle. La phase agrégée est généralement associée aux asphaltènes. Cependant, les spectres de la Figure 6.2 montrent qu'en fonction du solvant précipitant, la définition de la phase continue est affectée.

6.2 Phase agrégée et phase continue du RSV

Dans la littérature, le résidu sous vide (RSV) est décrit comme étant fait d'une phase dispersée, les asphaltènes, et d'une phase dispersante, les maltènes, toutes deux définies d'un point de vue opérationnel par précipitation en présence d'un alcane. Selon la norme employée, cet alcane précipitant est le *n*-pentane ou le *n*-heptane. Il nous faut connaître avec le plus de précision possible qu'elles sont ces phases dispersée et continue.

De nombreuses propriétés physico-chimiques d'un mélange binaire idéal se déterminent par la somme des propriétés d'intérêt de chaque phase, pondérées par la proportion du constituant dans le mélange. Si on nomme X la propriété physico-chimique d'intérêt, 0 et 1 les deux constituants du mélange binaire, et ϕ_1 la fraction du constituant 1 dans le mélange, cela se traduit par :

$$X_{0+1} = \phi_1 X_1 + (1 - \phi_1) X_0$$

Il existe donc une relation linéaire entre la propriété X et la concentration du constituant, ce qui implique qu'en connaissant la valeur de X_{0+1} pour des mélanges à concentration variable, on peut déterminer les valeurs de X_0 et de X_1 (par exemple celle de la phase continue, $\phi = 0$, et celle de la phase agrégée, $\phi = 1$) par extrapolation de la relation linéaire $X_{0+1} = f(\phi_1)$. Les relations 3.1, 3.3 et 3.24 sont des exemples pour la composition chimique, la masse volumique et la densité de longueur de diffusion des mélanges binaires idéaux.

Pour choisir l'échelle de concentration qui définit au mieux la phase continue et la phase agrégée du RSV, nous nous servons de ces relations. Si le tracé de la propriété X_{0+1} du RSV en fonction de sa teneur en asphaltènes, pour plusieurs concentrations, est linéaire, les deux extrapolations ($\phi = 0$ et $\phi = 1$) peuvent être comparées aux valeurs de X_0 et X_1 connues pour les maltènes et les asphaltènes.

Les deux échelles de concentration choisies sont la teneur en asphaltènes C5 (précipités au *n*-pentane) dans les maltènes C5, et la teneur en asphaltènes C7 (précipités au *n*-heptane) dans les maltènes C7.

Les échantillons à teneur en agrégats variable sont obtenus par nanofiltration du RSV à l'aide de membranes de différentes tailles de pore (voir section 4.1.2). Les fractions récupérées sont nommées P10, P20, P50 et R10, R20, R50 pour les perméats et les réténats séparés par des tailles de pore de 10, 20 et 50 nm respectivement.

Analyse des fractions Les procédures de désasphaltage ont permis de connaître les teneurs en asphaltènes C5 et C7. Les teneurs en asphaltènes varient entre 4,8 et 55,5 %m pour des AC5 et entre 0,7 et 36,7 %m pour des AC7 (voir Tableau 6.1). L'annexe E décrit la relation linéaire qui existe entre la teneur en AC5 et en AC7 et présente un schéma de la séparation SARA du RSV en fonction de

l'alcane précipitant.

Chacune des fractions, perméats et rétentats, a été analysée d'un point de vue masse volumique et composition chimique (CHNOS). Ces données sont regroupées dans le Tableau 6.1. Il est ainsi possible de tracer sur une même courbe l'évolution de la masse volumique (Figure 6.3), de la teneur en C, H, N, O, S et du rapport H/C (Figure 6.4) en fonction des fractions volumiques en asphaltènes C5 et C7. De la même manière, la densité électronique ρ (calculée par l'équation 3.23) est représentée Figure 6.5 en fonction de la fraction volumique en asphaltènes C5 et C7.

On note que des relations linéaires sont obtenues pour toutes ces propriétés, en fonction de la fraction volumique (ou massique) en asphaltènes C5 et C7. Les extrapolations linéaires à $\phi = 0$ et $\phi = 1$ des points relatifs aux fractions nanofiltrées peuvent ainsi être comparées aux valeurs mesurées des maltènes et des asphaltènes C5 et C7. Le Tableau 6.2 regroupe les valeurs numériques de ces extrapolations et leur écart à celles des asphaltènes et des maltènes C5 et C7. La séparation du RSV au n -pentane permet une meilleure concordance entre extrapolations et propriétés des maltènes et des asphaltènes.

On en déduit que dans le but de définir la phase dispersée (asphaltènes, $\phi = 1$) et la phase continue (maltènes, $\phi = 0$) d'un RSV, la séparation au n -pentane doit être privilégiée. Cette observation avait déjà été avancée par Zhao et col. [171] et [170] en ne testant que la définition au n -pentane.

On note cependant des déviations importantes pour les teneurs en oxygène et en soufre car ces analyses sont entachées d'erreur expérimentale. Les faibles quantités mesurées introduisent une erreur relative importante mais l'erreur absolue est acceptable.

Limites du traitement Deux hypothèses principales sont implicites dans cette approche :

- Les agrégats sont de même masse volumique et de même composition chimique moyenne quelle que soit la fraction considérée. Seule la concentration varie. En se référant à l'analyse des fractions centrifugées de solutions d'asphaltènes, section 5.8, on a montré que des différences existent entre les fractions, notamment concernant les très petits agrégats. Ceux-ci sont moins denses, moins aromatiques, et leur teneur en hétéroéléments est plus faible que celle des plus gros agrégats. Toutefois, peu de différences sont relevées pour la majorité des agrégats (masse moyenne à grande).
- Les propriétés de précipitation des asphaltènes sont indépendantes de la distribution de taille dans le mélange. En séparant le RSV en deux fractions, la somme des masses d'asphaltènes précipités dans chaque fraction sera égale à la masse totale dans le mélange initial. Étant donné qu'un bilan matière n'est pas envisageable dans ce procédé de nanofiltration, nous n'avons pas de moyen de vérifier cette hypothèse. Marques et col. [92] ont montré que les fractions d'asphaltènes précipités sont différentes en présence ou non de la totalité des agrégats. Si on détermine par désasphaltage la teneur en asphaltènes d'un mélange reconstitué fait de maltènes et de petits asphaltènes à une concentration donnée, la teneur d'asphaltènes résultante du désasphaltage par précipitation au n -heptane sera plus faible que celle attendue. Au contraire, lorsqu'il s'agit de gros asphaltènes, le résultat sera supérieur à la quantité d'asphaltènes ajoutée aux maltènes. Cela traduit des interactions entre les asphaltènes et les maltènes.

Implications pour la suite de l'étude Dans les travaux qui suivent, traitant du comportement structural et rhéologique du RSV ainsi que des asphaltènes dans les maltènes, la définition des asphaltènes par la séparation au n -pentane sera employée. Dans le traitement des spectres de diffusion de rayons X, le terme de contraste sera calculé en considérant la composition chimique et la masse volumique des asphaltènes C5 et des maltènes C5.

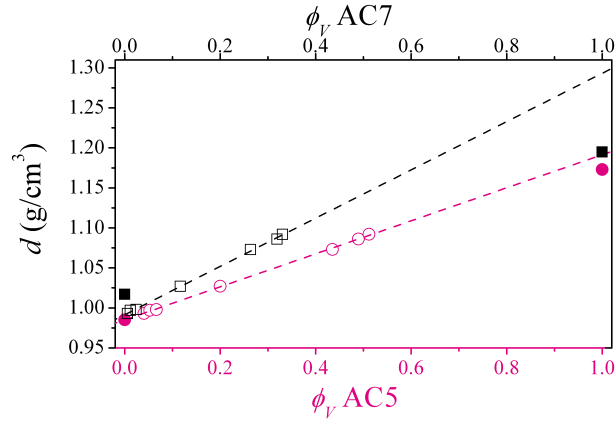


FIGURE 6.3 – Symboles creux : masse volumique des fractions issues de la nanofiltration du RSV Safaniya (perméats et réténats) en fonction de : i) échelle inférieure : fraction volumique en asphaltènes C5 (cercles) ; ii) échelle supérieure : fraction volumique en asphaltènes C7 (carrés). Les lignes pointillées sont des régressions linéaires obtenues. Les symboles pleins, non pris en compte pour la régression, représentent la masse volumique des asphaltènes et des maltènes C5 (cercles) et C7 (carrés).

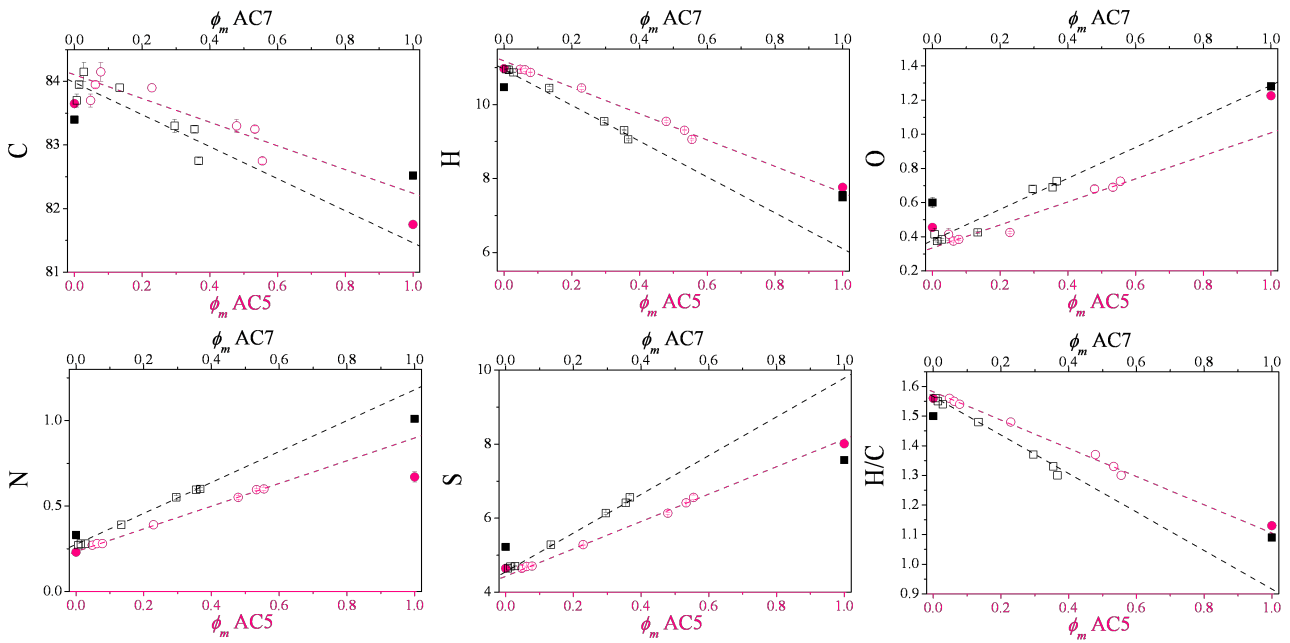


FIGURE 6.4 – Composition élémentaire (%m) en fonction de ϕ_m . Voir la légende de la Figure 6.3.

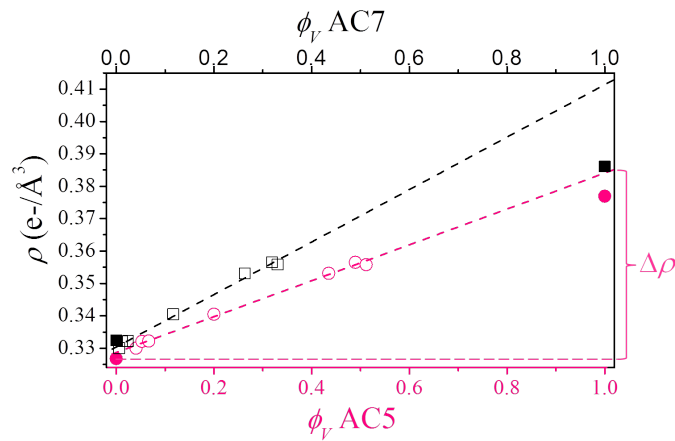


FIGURE 6.5 – Densité électronique en fonction de ϕ_V . Voir la légende de la Figure 6.3.

TABLEAU 6.1 – Masse volumique, teneur en asphaltènes (C5 et C7), composition élémentaire et densité électronique des fractions nanofiltrées, du RSV Safaniya, des asphaltènes et des maltènes (C5 et C7).

	d (g/cm ³)	[AC5] (%m)	[AC7] (%m)	C (%m)	H (%m)	N (%m)	O (%m)	S (%m)	H/C	ρ (e ⁻ /Å ³)
MC5	0,985	0	—	83,7	11,0	0,2	0,5	4,7	1,56	0,327
MC7	1,017	—	0	83,4	10,5	0,3	0,6	5,2	1,50	0,332
P10	0,993	4,8	0,7	83,7	11,0	0,3	0,4	4,7	1,56	0,330
P20	0,997	6,2	1,4	84,0	10,9	0,3	0,4	4,7	1,55	0,332
P50	0,998	7,8	2,8	84,2	10,9	0,3	0,4	4,7	1,54	0,332
RSV	1,027	22,9	13,4	83,9	10,5	0,4	0,4	5,3	1,48	0,341
R50	1,073	47,9	29,6	83,3	9,6	0,6	0,7	6,1	1,37	0,353
R20	1,086	53,3	35,5	83,3	9,3	0,6	0,7	6,4	1,33	0,357
R10	1,092	55,5	36,7	82,8	9,1	0,6	0,7	6,6	1,30	0,356
AC5	1,173	100	—	81,8	7,8	0,7	1,2	8,0	1,13	0,377
AC7	1,195	—	100	82,5	7,6	1,0	1,3	7,6	1,09	0,386

TABLEAU 6.2 – Valeurs extrapolées issues des représentations Figures 6.3, 6.4 et 6.5 de la masse volumique, la composition élémentaire et la densité électronique pour $\phi = 0$ (maltènes) et $\phi = 1$ (asphaltènes).

			Extrapolations		Asphaltènes/maltènes		Déviation (%)	
			C5	C7	C5	C7	C5	C7
d	(g/cm ³)	$\phi = 0$	0,985	0,991	0,985	1,017	0,01	2,5
		$\phi = 1$	1,191	1,293	1,173	1,195	1,5	8,2
C	(%m)	$\phi = 0$	84,1	84,0	83,7	83,4	0,54	0,76
		$\phi = 1$	82,2	81,4	81,8	82,5	0,60	1,3
H	(%m)	$\phi = 0$	11,2	11,1	11,0	10,5	1,9	5,5
		$\phi = 1$	7,6	6,0	7,8	7,6	1,9	20,4
N	(%m)	$\phi = 0$	0,2	0,3	0,2	0,3	1,4	21,9
		$\phi = 1$	0,9	1,2	0,7	1,0	34,0	18,9
O	(%m)	$\phi = 0$	0,3	0,4	0,5	0,6	26,4	39,8
		$\phi = 1$	1,0	1,3	1,2	1,3	17,7	2,0
S	(%m)	$\phi = 0$	4,4	4,6	4,7	5,2	4,6	12,6
		$\phi = 1$	8,1	9,8	8,0	7,6	1,5	29,6
H/C		$\phi = 0$	1,58	1,57	1,56	1,50	1,3	4,7
		$\phi = 1$	1,11	0,92	1,13	1,09	2,3	16,0
ρ	(e ⁻ /Å ³)	$\phi = 0$	0,329	0,330	0,327	0,332	0,57	0,59
		$\phi = 1$	0,384	0,411	0,377	0,386	1,9	6,5

6.3 Effet de la concentration

Les asphaltènes C5, séparés au *n*-pentane, s'avèrent être représentatifs de la phase agrégée dans le RSV. Conjointement, les maltènes C5 sont proches de la phase continue du RSV. L'évaluation de l'effet de la concentration en asphaltènes sur l'organisation des agrégats est mise en œuvre en préparant des échantillons de RSV dilués par les maltènes C5, suivant la séparation au *n*-pentane des asphaltènes du RSV.

La Figure 6.6 présente les spectres SAXS des RSV recombines, à 80°C. L'intensité diffusée augmente avec la concentration, conformément à l'équation 3.18. On peut noter qu'une fraction volumique aussi faible que 0,018 produit un signal diffusé significatif.

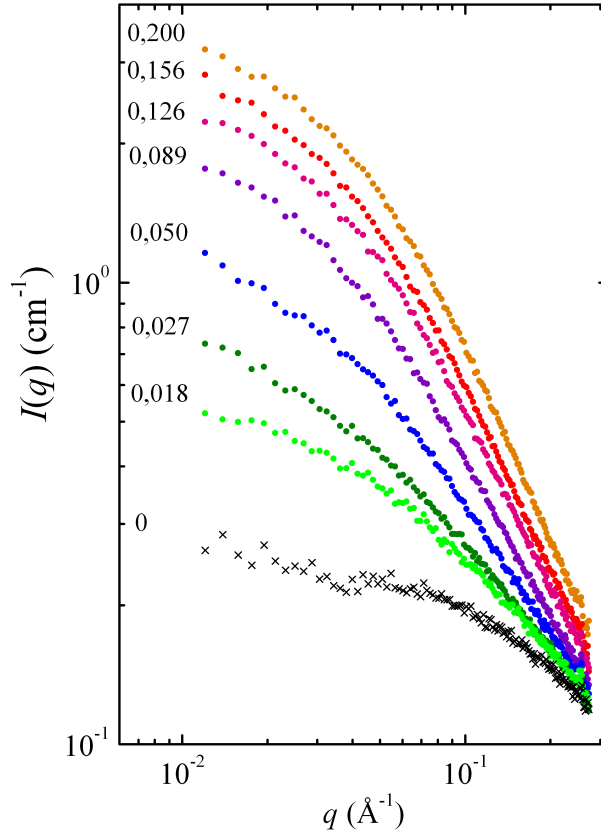


FIGURE 6.6 – Spectres SAXS à 80°C du RSV en fonction de la fraction volumique en asphaltènes C5 indiquée ; $\phi = 0$ (croix) correspond aux maltènes C5, et $\phi = 0,2$ correspond au RSV initial.

Pour étudier la contribution des asphaltènes sur l'intensité diffusée du RSV, le signal du solvant (maltènes C5) est soustrait. Le résultat à 80°C est présenté Figure 6.7, les spectres ayant été normalisés par la fraction volumique en asphaltènes C5. L'allure générale des spectres est analogue à celle observée pour des asphaltènes C7 dans du toluène (Figure 5.4). On retrouve un début de plateau à petites valeurs de q suivi d'une dépendance de l'ordre de q^{-2} . D'autre part, les spectres se superposent sur toute la gamme de concentration et sur tout le domaine de q balayé. Cela signifie que :

1. Il n'y a pas de changement de facteur de forme avec la dilution (conformément à l'équation 3.18).
2. Les interactions entre agrégats sont faibles, ni répulsives, ni attractives (relatif à A_2 dans l'équation 3.32), ce qui sera confirmé par l'analyse de Zimm.

Ces données ont été traitées suivant le formalisme de Zimm, décrit à la section 3.2.3.3, afin de déterminer le rayon de giration et la masse des agrégats à dilution infinie, et de calculer le second coefficient du viriel indiquant la nature des interactions entre agrégats. Pour toute la gamme de

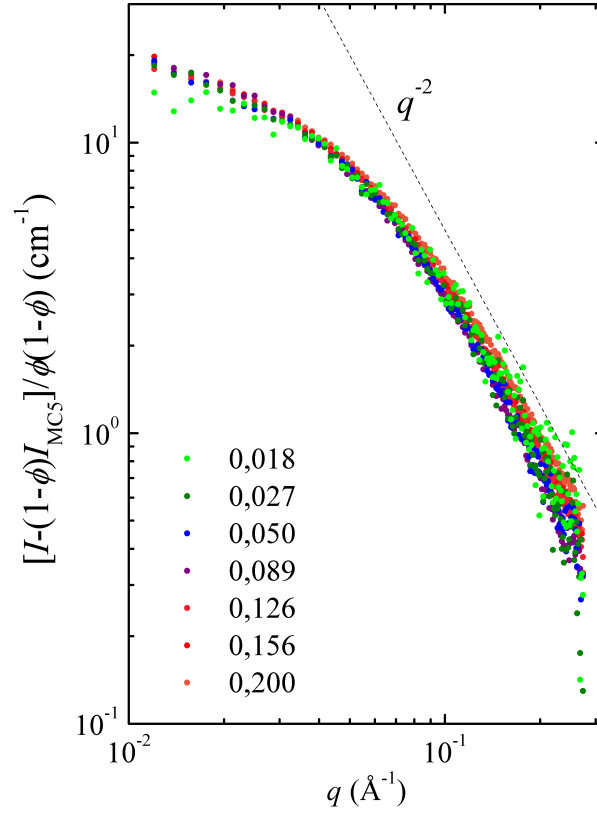


FIGURE 6.7 – Spectres SAXS des RSV soustraits de la contribution des maltènes C5 et normalisés par la concentration en asphaltènes C5 à 80°C.

concentration, la condition $A_2 M_W c < 0,25$ est respectée. La Figure 6.8 illustre le diagramme de Zimm obtenu. Les résultats issus de cette méthode de traitement sont les suivants :

1. $R_g = 41,1 \text{ \AA}$
2. $M_W = 6,86 \times 10^4 \text{ g/mol}$
3. $A_2 = 8,9 \times 10^{-6} \text{ mole.cm}^3/\text{g}^2$

La taille des agrégats par l'intermédiaire du rayon de giration est plus faible mais comparable à celle des asphaltènes en solvant modèle (environ 70 Å), ce qui est valable pour la masse également (environ 10^5 g/mol dans du toluène). Le second coefficient du viriel, A_2 , est positif, conformément aux interactions en solvant modèle [20]. Cela indique des interactions plutôt répulsives entre agrégats. Cependant, sa valeur est faible et inférieure à celle déterminée en bon solvant (de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ mole.cm}^3/\text{g}^2$) [20].

Discussion L'application de la technique SAXS pour la compréhension de la structure colloïdale des RSV est une démarche novatrice. Malgré la complexité des résidus sous vide, l'approche colloïdale pour étudier la contribution des asphaltènes sur l'intensité diffusée du système est concluante d'après ces résultats, particulièrement en considérant la séparation au *n*-pentane. La méthodologie jusque là appliquée au milieu modèle trouve son intérêt pour les systèmes naturels. L'allure des spectres de diffusion des asphaltènes dans les maltènes est comparable à celle observée dans le toluène et les tailles et masses mesurées pour les agrégats d'asphaltènes dans les maltènes sont de l'ordre de celles des plus petits agrégats d'asphaltènes issus de l'ultracentrifugation dans le toluène.

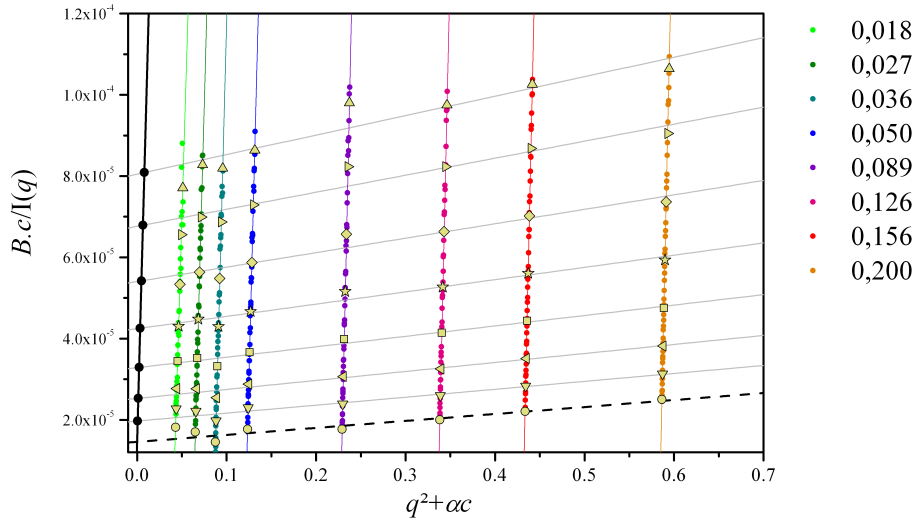


FIGURE 6.8 – Diagramme de Zimm des données SAXS de RSV aux fractions volumiques d'asphaltènes comprises entre 0,018 et 0,2 à 80°C.

6.4 Effet de la température

Comme nous l'avons précisé au cours de la démarche en solvant modèle, le paramètre température a un rôle double dans l'analyse de ces systèmes. Il permet de s'approcher des conditions des procédés d'hydrotraitement, mises en œuvre autour de 400°C. C'est également un levier utile pour identifier les forces d'interaction contribuant aux mécanismes d'agrégation.

Les résidus sous vides reconstitués et les maltènes sont analysés par SAXS à des températures allant de 80 à 240°C.

6.4.1 Les maltènes

La faible dépendance en q des maltènes C5 les rapproche du comportement des solvants (Figure 6.2), malgré leur complexité moléculaire évidente. La variation de l'intensité diffusée avec la température est également analogue à celle des solvants. La Figure 6.9 montre cette évolution et la compare au comportement du 1-méthyl-naphtalène (1MN) dans les mêmes conditions de température. Cette augmentation de l'intensité est liée à l'augmentation de la compressibilité du fluide avec la température [44]. Par contre, l'allure générale des spectres reste inchangée avec la température, contrairement à celle des asphaltènes, détaillée plus loin.

D'autre part, on observe au delà de 200°C une remontée importante de l'intensité à petites valeurs de q , ce qui est également observé pour le 1MN dès 150°C. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'apparition de fluctuations de densité à l'approche de la température d'ébullition. Ce phénomène limite la gamme de température étudiée, sans faire usage d'un environnement échantillon plus complexe (cellule sous pression par exemple).

6.4.2 Les asphaltènes

La Figure 6.10 présente l'évolution des spectres SAXS d'un échantillon de RSV reconstitué dans les maltènes ($\phi=0,089$) entre 80°C et 240°C. Deux zones du spectre se distinguent en fonction du domaine de q observé :

À petites valeurs de q : L'intensité diffusée décroît quand la température augmente pour $q < 7 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Espinat et col. [45] ont observé le même phénomène pour des asphaltènes C7 dans du

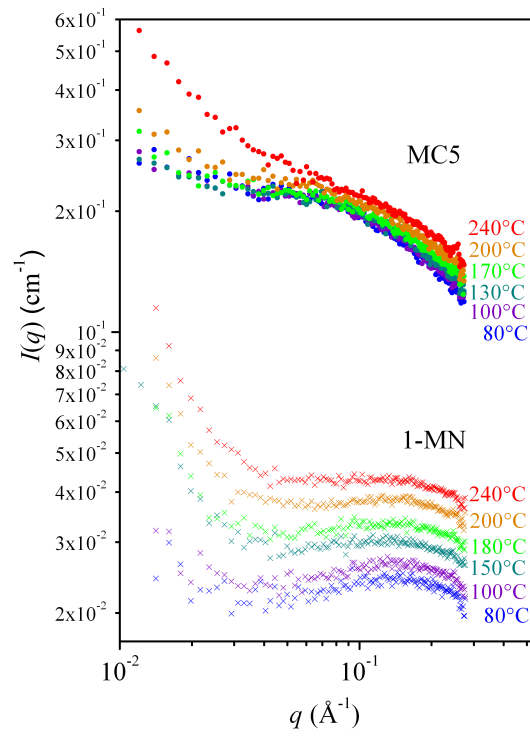


FIGURE 6.9 – Spectres SAXS des maltènes C5 et du 1-méthylnaphtalène entre 80°C et 240°C.

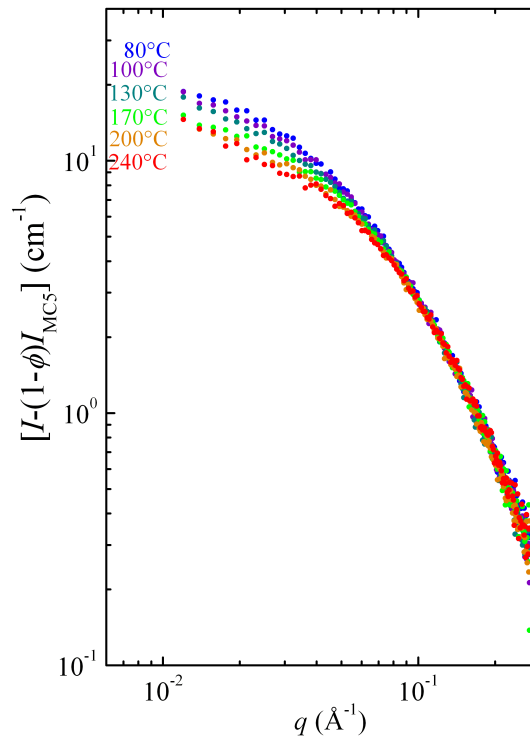


FIGURE 6.10 – Spectres SAXS des asphaltènes C5 dans le RSV ($\phi=0,089$) entre 80°C et 240°C.

toluène entre 30 et 300°C. Cela traduit une diminution de la taille et de la masse des agrégats, qui sera confirmée par l'analyse de Zimm.

À grandes valeurs de q : Pour $q > 7 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, tous les spectres se superposent parfaitement sur toute la gamme de température. La température n'a aucun effet sur la petite échelle de taille dont la structure reste inchangée jusqu'à 240°C. Cette superposition des spectres à grandes valeurs de q indique que l'hypothèse initiale considérant la masse volumique des asphaltènes constante sur cette gamme de température est acceptable (section 3.1.2).

Tailles et masses des asphaltènes Le rayon de giration et la masse des agrégats à dilution infinie ont été déterminés en fonction de la température par le formalisme de Zimm, de manière identique à l'approche développée à 80°C. Le second coefficient du viriel, permettant d'estimer les interactions entre agrégats, a aussi été estimé. Le Tableau 6.3 regroupe ces données.

TABLEAU 6.3 – *Rayon de giration, masse des agrégats d'asphaltènes et second coefficient du viriel entre 80 et 240°C.*

T (°C)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	A_2 (mole.cm ³ /g ²)
80	41,1	$6,86 \times 10^4$	$8,9 \times 10^{-6}$
100	39,0	$6,19 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-6}$
130	37,6	$5,96 \times 10^4$	$9,4 \times 10^{-6}$
170	34,6	$5,35 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-5}$
200	33,3	$4,99 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-5}$
240	32,7	$4,71 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-5}$

La taille des agrégats d'asphaltènes dans les maltènes est proche de celle observée pour des asphaltènes C7 dans du toluène et dans du 1-méthylnaphtalène (cf. Tableaux 5.6 et ??). Le rayon de giration diminue de 41,1 Å à 32,7 Å avec l'augmentation de température (Figure 6.11a). La taille des agrégats à 80 et 100°C correspondent à celles des plus petits des agrégats trouvés dans les fractions surnageantes du tube de centrifugation (cf. Tableau 5.6). La même observation peut être faite pour leur masse. Dans les maltènes, la masse des agrégats diminue de $6,86 \times 10^4$ g/mol à $4,71 \times 10^4$ g/mol avec la température (Figure 6.11a).

Le rayon de giration et la masse des agrégats suivent une loi de puissance avec $M_W \propto R_g^{1,5}$ (Figure 6.11b), de façon identique à ce qui a aussi été observé dans le toluène (Figure 5.21).

La Figure 6.12 montre que le second coefficient du viriel A_2 augmente avec la température, les interactions entre les agrégats deviennent de plus en plus répulsives quand la température augmente, ce qui doit conduire à un système plus stable.

6.4.3 Discussion

L'analyse de l'effet de la température a joué un rôle double : évaluer le comportement structural du système dans les conditions proches de celles des procédés d'hydrotraitement, et identifier la force des interactions à différentes échelles de taille. Cette étude a montré que la température réduit la taille et la masse des agrégats, mais la structure à petite échelle de taille n'en est pas modifiée. D'autre part, les interactions entre agrégats sont faibles mais de plus en plus répulsives avec la température. Le système est plus stable à haute température. Espinat et col. [45] ont mis en évidence une augmentation rapide de la taille des agrégats à $T < 20^\circ\text{C}$, ce qui pourrait être expliqué par la diminution des interactions

répulsives aux faibles températures. Le rayon de giration et la masse des agrégats suivent une loi de puissance caractéristique d'une agrégation fractale, ce qui est observé dans le toluène également.

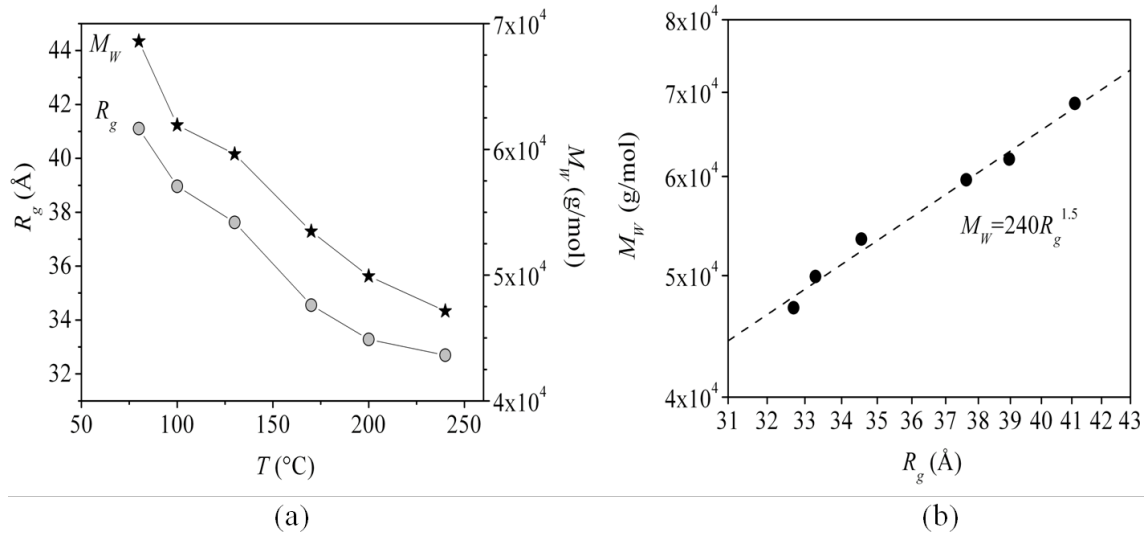


FIGURE 6.11 – (a) Rayon de giration et masse des agrégats d'asphaltènes dans les maltènes en fonction de la température, issus du traitement de Zimm. (b) Masse en fonction du rayon de giration des agrégats d'asphaltènes dans les maltènes sur une échelle logarithmique.

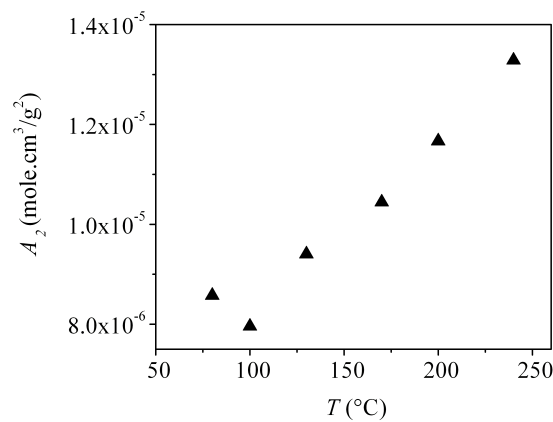


FIGURE 6.12 – Second coefficient du viriel A_2 en fonction de la température, issu du traitement de Zimm, pour des asphaltènes dans les maltènes.

6.5 Comportement rhéologique : effet de la concentration et de la température

L'analyse des états d'agrégation dans les résidus sous vide sous l'effet de la température est complétée par une analyse rhéologique des systèmes, pour laquelle l'approche colloïdale peut être également appliquée. Elle permet d'appréhender les phénomènes hydrodynamiques, directement associés à la taille des agrégats, leur solvation et leur polydispersité.

La viscosité de neuf échantillons de RSV recombines a été mesurée à six températures dans la gamme 80-240°C. Dans toute la gamme de température et de concentration, un comportement newtonien est observé, de manière similaire à ceux de la Figure 6.13.

La viscosité en fonction de la concentration en asphaltènes est représentée Figure 6.14 pour chaque température. Entre 80°C et 240°C, la viscosité des maltènes passe de 7×10^{-1} Pa.s à 6×10^{-3} Pa.s. La viscosité est donc divisée par 100 dans cette gamme de température. La viscosité du RSV, dont la fraction volumique d'asphaltènes C5 est 0,2, est de 10 Pa.s à 80°C et de 2×10^{-2} Pa.s à 240°C, soit 16 fois plus élevée que les maltènes à 80°C et 2,7 fois plus élevée à 240°C. Conformément à l'équation d'Einstein (équation 3.51), la viscosité augmente avec la concentration. La température a également un effet significatif sur la viscosité des RSV recombines et des maltènes.

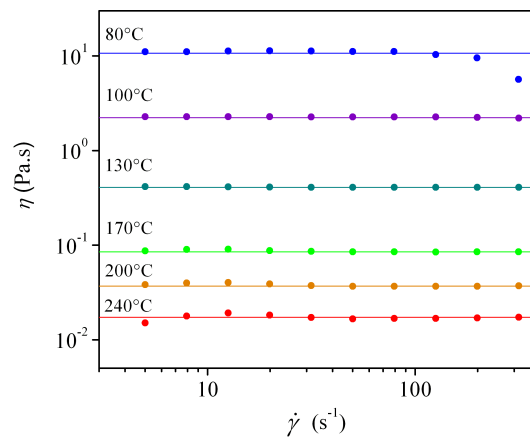


FIGURE 6.13 – Rhéogramme-type obtenu : viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le RSV entre 80°C et 240°C. Les droites horizontales correspondent à l'ajustement d'un profil newtonien.

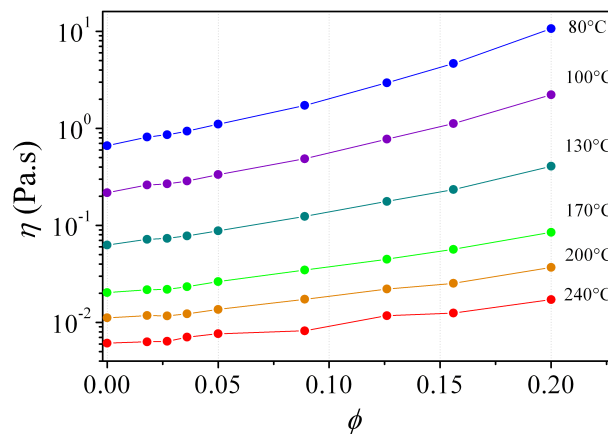


FIGURE 6.14 – Viscosité des RSV en fonction de la fraction volumique en asphaltènes entre 80°C et 240°C.

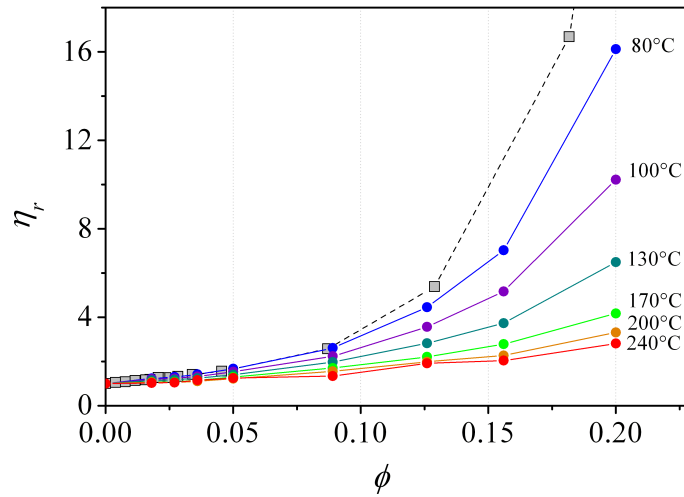


FIGURE 6.15 – Viscosité relative en fonction de la fraction volumique en asphaltènes entre 80°C et 240°C. Symboles carrés : d'après Barré et col. [20], asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C.

Considérant les maltènes comme la phase dispersante, la viscosité relative est calculée et son évolution est présentée en Figure 6.15. On observe que la viscosité diverge à des concentrations plus élevées à mesure que la température augmente. Sur ce même graphique, les données obtenus par Barré et col. [20] pour des asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C sont tracées. Un comportement analogue de η_r en fonction de ϕ est observé malgré l'écart de température, mais avec une divergence de la viscosité à concentration plus faible.

Pour mettre en évidence la solvation des particules, les données sont traitées selon l'approche de Pal et Rhodes (expression 3.54), non pas en considérant une fraction volumique "sèche" d'asphaltènes, mais en considérant une fraction volumique effective d'asphaltènes solvatés par les maltènes. Dans cette analyse, les particules d'asphaltènes sont considérées sphériques. L'introduction d'un facteur de forme ν , pour évaluer la forme des particules, a été testée de manière similaire à celle présentée par Luo et col. [89]. Les résultats de cette analyse, présentés en Annexe F, indiquent que le facteur de forme est proche de 2,5 et ne présente pas de tendance d'évolution avec la température. L'hypothèse de sphère est une bonne approximation.

Le coefficient de solvation K est calculé pour chaque température par la représentation de l'équation de Pal-Rhodes (Figure 6.16). De relations linéaires satisfaisantes sont obtenues, conformément aux résultats de Storm et col. [146]. Les points à 240°C sont plus dispersés, à cause d'un manque de sensibilité sur la mesure des faibles viscosités relatives.

Les données, regroupées dans le Tableau 6.4, montrent que K diminue avec la température : le volume effectif est 3,3 fois plus important que le volume sec à 80°C, mais seulement 1,8 fois plus important à 240°C. De cette manière, la viscosité intrinsèque calculée diminue de 8,4 à 4,5 quand la température augmente. Par extrapolation, le coefficient de solvation serait égal à l'unité vers 300°C, ce que Storm et col. ont observé expérimentalement [146].

La Figure 6.17 reprend les données de la Figure 6.15 mais en fonction de la fraction volumique effective. Conformément au traitement de Pal-Rhodes, les points sur toute la gamme de température s'alignent suivant une même tendance, qui peut être représentée par l'équation de Krieger-Dougherty (équation 3.56). Selon cette représentation, ϕ_{\max} augmente avec la température, passant de 0,30 à 80°C à 0,56 à 240°C (Tableau 6.4). Ce phénomène est illustré par la Figure 6.18, mettant en avant la concentration de divergence de la viscosité pour chaque température.

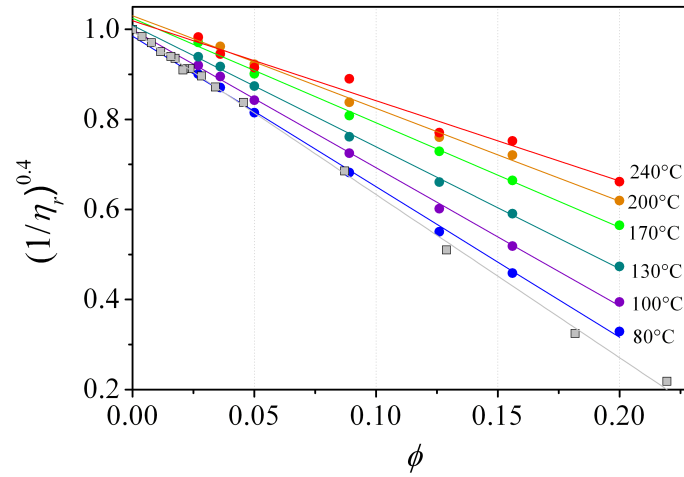


FIGURE 6.16 – Application de la relation de Pal-Rhodes (équation 3.54) pour la détermination du coefficient de solvation K . Symboles carrés : d'après Barré et col. [20], asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C.

TABLEAU 6.4 – Coefficient de solvation K , fraction volumique maximale ϕ_{\max} et viscosité intrinsèque $[\eta]$ des asphaltènes en fonction de la température, avec l'hypothèse de particules sphériques. * Calculé à partir de Barré et col. [20].

T (°C)	K	ϕ_{\max}	$[\eta]$
25*	3,6	0,28	9,1
80	3,3	0,30	8,4
100	3,1	0,33	7,7
130	2,7	0,37	6,8
170	2,3	0,43	5,8
200	2,1	0,49	5,2
240	1,8	0,56	4,5

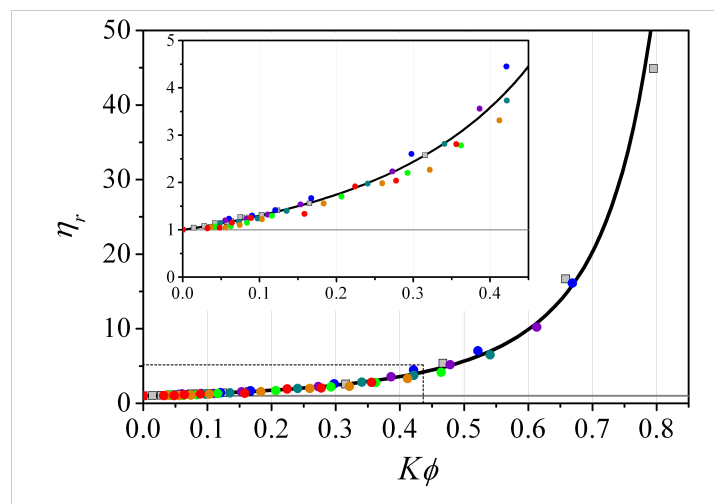


FIGURE 6.17 – Viscosité relative en fonction de la fraction volumique effective entre 80°C et 240°C. Symboles carrés : d'après Barré et col. [20], asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C. Ligne : représentation de Pal-Rhodes (équation 3.54). L'insert correspond à la partie agrandie du graphe principal.

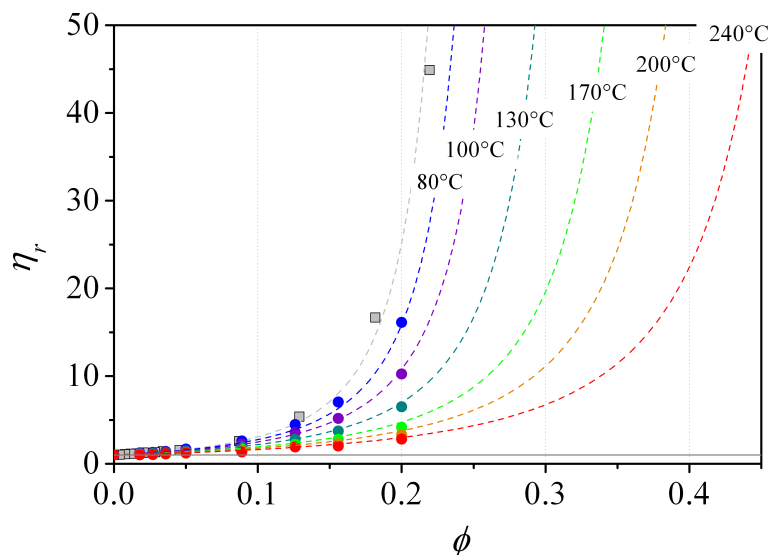


FIGURE 6.18 – Viscosité relative en fonction de la fraction volumique en asphaltènes entre 80°C et 240°C. Symboles carrés : d'après Barré et col. [20], asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C. Lignes pointillées : représentation de Krieger-Dougherty pour chaque température. Symboles carrés : d'après Barré et col. [20], asphaltènes C7 dans du toluène à 25°C.

Discussion La démarche mise en œuvre a montré que le comportement rhéologique des asphaltènes dans les maltènes est analogue à celui des asphaltènes dans le toluène. Les maltènes remplissent un rôle de solvant mais contribuent à la viscosité du système. L'approche colloïdale et une hypothèse de particules sphériques s'appliquent bien pour interpréter les viscosités relatives en fonction de la concentration. Par contre, un terme de solvation K doit être pris en compte qui est relatif au volume effectif des particules solvatées. On observe une réduction de la solvation quand la température augmente, signifiant que la taille globale des objets en mouvement dans le solvant diminue. K tendrait vers 1 quand la température approche 300°C, ce qui mettrait en évidence des objets non-solvatés à $T > 300^\circ\text{C}$.

6.6 Couplage des approches rhéologie/structure colloïdale

La complémentarité des techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes colloïdaux complexes montre son intérêt dans cette étude. Les résultats de la technique SAXS apportent des informations complémentaires pour l'interprétation du caractère solvaté des asphaltènes, déjà observé par l'étude de la rhéologie des RSV [89; 146].

6.6.1 Interprétation du phénomène de solvation

La réduction de la taille des agrégats sous l'effet de la température, mesurée par SAXS, est cohérente avec la diminution du coefficient de solvation des particules. Cette solvation a été interprétée par Storm et col. [146] comme une couche de résines adsorbées autour des asphaltènes, dont l'épaisseur diminue avec la température du fait de la désorption des résines. Une illustration est faite Figure 6.19.

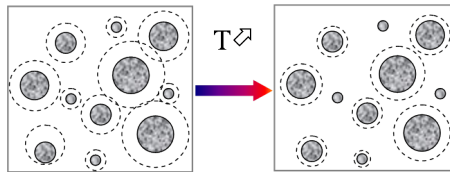


FIGURE 6.19 – Phénomène de solvation des asphaltènes, selon l'approche de Storm et col. [146]. La couronne représente une couche de résines, dont l'épaisseur s'affine avec l'augmentation de la température.

Pour confirmer ou infirmer ce modèle de solvation, nous avons simulé l'évolution des spectres de diffusion au cours du phénomène de désolvation proposé à la Figure 6.19. Ainsi, les spectres de la Figure 6.20 sont issus de simulations avec des dimensions d'agrégats correspondant aux tailles mesurées expérimentalement (sphères de 32 Å de rayon). Les densités électroniques ρ_x du solvant, du cœur et de la couronne ont pour valeurs celles des maltènes, des asphaltènes et des résines, respectivement.

Lorsque la couronne de résines s'affine, R_g et I_0 diminuent (R_g passe de 58,9 à 55,7 Å quand la couronne autour du cœur de 32 Å est réduite de 11 à 0 Å), conformément à ce que l'expérience montre. D'autre part, à $q > 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$, l'allure des spectres est modifiée sous l'effet de la disparition de la couronne. Ceci ne confirme pas les observations expérimentales que nous avons faites, pour lesquelles il n'y a pas d'évolution du spectre SAXS à grandes valeurs de q .

L'évolution du coefficient de solvation est plutôt reliée au caractère poreux des agrégats asphalténiques. Les études dans le toluène ont décrit les asphaltènes comme des agrégats fractals faits de nanoagrégats denses auto-assemblés ([20], ainsi que section 5.3). Cette étude en milieu naturel a montré que le comportement des asphaltènes dans les maltènes est très proche de celui dans le toluène. Les agrégats présentent une structure fractale sensible à la température, mais faite d'unités non affectées par la température. L'organisation fractale est plus ou moins poreuse en fonction de la dimension fractale, et ce volume poreux entre en jeu dans la définition de K . La dissociation des clusters fractals en sous-unités denses, les nanoagrégats, engendre naturellement une réduction de la solvation.

La Figure 6.21 illustre l'interprétation du phénomène de solvation des asphaltènes. Pour répondre simultanément aux observations expérimentales issues des mesures de viscosité et des mesures par SAXS, il faut prendre en compte une dissociation des clusters d'asphaltènes poreux en nanoagrégats denses sous l'effet de la température.

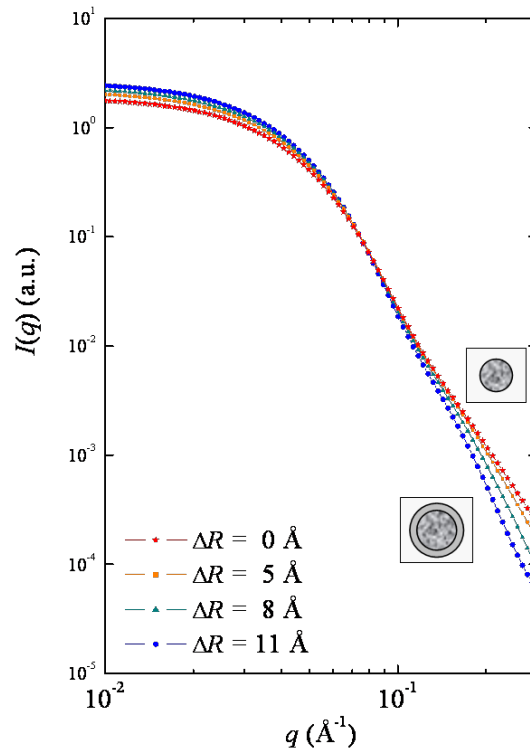


FIGURE 6.20 – Simulations de spectres SAXS illustrant le comportement schématisé Figure 6.19. Sphères de 32 Å de rayon (30 % de polydispersité) et couronne dont l'épaisseur varie de 0 à 11 Å. $\rho_0 = \rho_{MC5}$, $\rho_c = \rho_{AC5}$ et $\rho_c = \rho_{résines}$, $\rho_{MC5} < \rho_{résines} < \rho_{AC5}$.

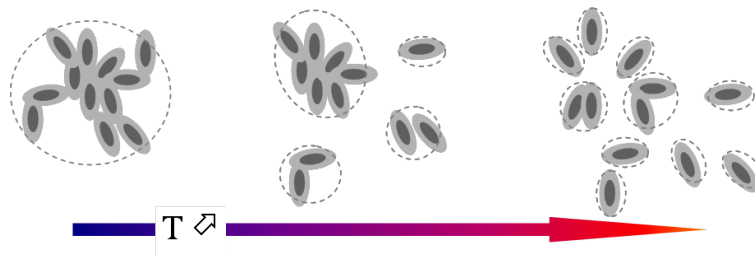


FIGURE 6.21 – Interprétation du phénomène de solvation des asphaltènes, en couplant les approches rhéologie et SAXS. Les clusters poreux d'asphaltènes se dissocient en nanoagréats denses lors d'une augmentation de la température. Les lignes pointillées représentent le volume effectif à prendre en compte dans l'analyse du comportement rhéologique.

6.6.2 Rayon de giration, rayon hydrodynamique

Dans le cas de particules sphériques solvatées, le rayon hydrodynamique peut être déterminé en combinant les équations 3.53 et 3.55. On en déduit alors :

$$[\eta] = 2,5K = 2,5\frac{v_{\text{eff}}}{v} = 2,5\frac{4/3\pi R_H^3}{M/d} \quad (6.1)$$

avec v_{eff} le volume effectif de l'agrégat, v son volume sec, R_H son rayon hydrodynamique, M sa masse et d sa masse volumique. La masse des agrégats a été déterminée par l'analyse SAXS. Le Tableau 6.5 indique les résultats de ce calcul pour chaque température, rappelle les rayons de giration mesurés à partir des spectres SAXS ce qui permet de calculer le rapport R_H/R_g . Les rapports calculés sont de 1 pour les asphaltènes dans les maltènes à partir de 80°C, ce qui est le cas d'agrégats fractals denses ($D = 2,5$, [123]). Par contre, pour les asphaltènes dans le toluène à 25°C, ce rapport est de 0,6 en accord avec l'approche de Barré et col. [20] à faibles concentrations. Cela indique l'organisation fractale d'agrégats plus lâches ($D = 2,1$).

TABLEAU 6.5 – *Rayon hydrodynamique des agrégats calculé à partir de la viscosité intrinsèque et du coefficient de solvation, équation 6.1, pour chaque température. Rayons de giration et rapport R_H/R_g . * Données de Barré et col. [20].*

T (°C)	R_H	R_g	R_H/R_g
25*	61,8	100,0	0,6
80	42,1	41,1	1,0
100	39,9	39,0	1,0
130	37,6	37,6	1,0
170	34,4	34,6	1,0
200	32,6	33,3	1,0
240	30,4	32,7	0,9

6.6.3 Discussion

En considérant l'interprétation proposée à la Figure 6.21, une solvation nulle ($K = 1$) sera atteinte à la température où tous les nanoagrégats seront dissociés. Selon Storm et col. [146], cela se produit à $T = 300^\circ\text{C}$, ce qui correspond à l'extrapolation des données du Tableau 6.4. En traçant $R_g^3 = f(K)$, Figure 6.22, on met en relation le "volume de giration" des agrégats au coefficient de solvation. La relation linéaire obtenue permet d'extrapoler la droite vers $K = 1$. Le rayon de giration, déduit de cette extrapolation, est égal à 24 Å, proche de celui déterminé pour le nanoagrégat d'asphaltènes ($R_g = 20$ Å).

L'influence de la température sur divers paramètres caractérisant le système peut être évaluée au travers de la loi d'Arrhénius par l'intermédiaire d'une énergie d'activation E_a (J/mol). Cette loi empirique, initialement établie pour décrire la dépendance entre la constante de réaction k d'un processus chimique et la température T , s'écrit :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.2)$$

où A est un facteur pré-exponentiel et R est la constante des gaz parfaits.

Plus généralement, on propose d'appliquer Arrhénius sur la variation des paramètres mesurés

telle que la variation du volume des agrégats, la variation de leur solvation, ou l'évolution des forces d'interaction entre les clusters. Cela permet d'évaluer l'énergie nécessaire pour modifier ces paramètres, et de comparer cette énergie à l'énergie thermique $k_B T$.

La Figure 6.23 représente la loi d'Arrhénius pour les paramètres du système (volume des agrégats V_g , second coefficient du viriel A_2 et coefficient de solvation K) dans la gamme de température balayée par l'expérience. Les relations linéaires obtenues montrent une dépendance à la température faisant intervenir une énergie d'activation. On obtient $E_a = 5,6$ kJ/mol pour K et $E_a = 7,3$ kJ/mol pour V_g , ce qui correspond à $1,8 k_B T$ et $2,4 k_B T$ respectivement, à 100°C . Ces énergies correspondent à des interactions faibles. Le coefficient du viriel suit également la loi d'Arrhénius avec $E_a = 5,6$ kJ/mol.

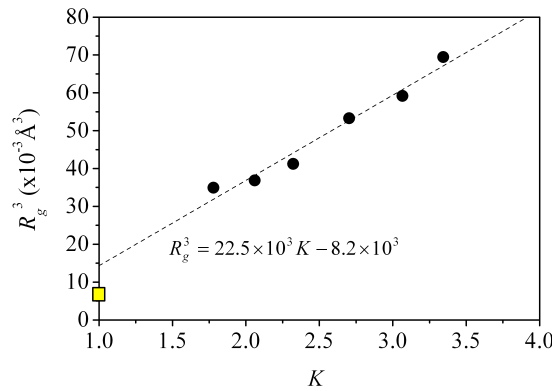


FIGURE 6.22 – Rayon de giration au cube en fonction du coefficient de solvation pour les asphaltènes dans les maltènes sous l'effet de la température (80 - 240°C). Droite : régression linéaire. Le symbole carré correspond à la valeur pour le nanoagrégat (résultat de la section 5.3).

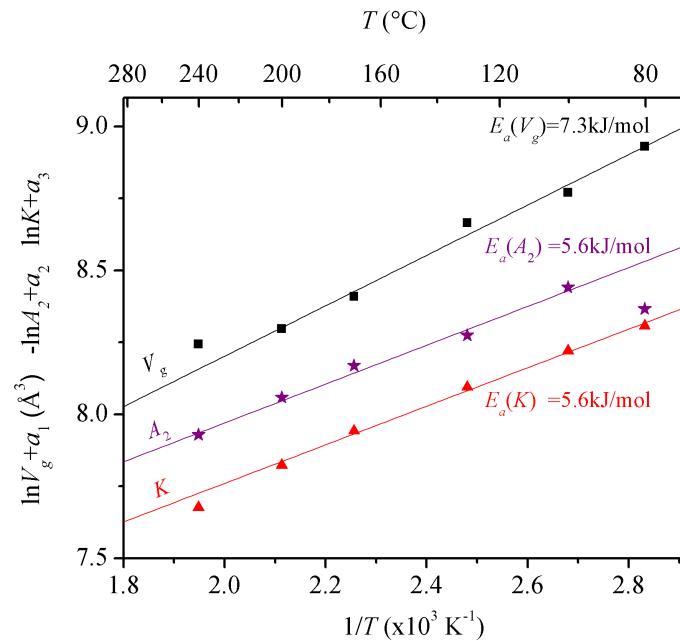


FIGURE 6.23 – Loi d'Arrhénius appliquée à la variation du volume des agrégats d'asphaltènes ($V_g = 4\pi/3R_g^3$), à la diminution de la solvation (K) et à la variation des forces d'interaction entre clusters (A_2). Les coefficients a_1 , a_2 et a_3 servent de mise à l'échelle.

6.7 Caractérisation multi-échelle et polydispersité

L'importance de la polydispersité des agrégats d'asphaltènes a été mise en évidence en solution modèle. Quelle est l'étendue de la distribution de taille dans le résidu sous vide ? Pour cela, nous proposons d'aborder la caractérisation colloïdale du résidu à des échelles plus étendues et ainsi d'estimer l'étendue de l'aggrégation dans le résidu sous vide.

Un fractionnement du RSV par nanofiltration à 200°C, sans addition de solvant, a été réalisé. Les couples perméats/rétentats obtenus à l'aide de membranes de différentes tailles de pore ont des teneurs en agrégats variables et des distributions en taille différentes. Cette préparation ainsi que l'analyse des fractions sans addition de solvant permet également de s'affranchir de la définition opérationnelle du RSV et des asphaltènes, pour approcher de plus près les conditions des procédés d'hydrotraitement.

Pour étudier le système à plus grande échelle, nous allons faire appel à la technique USAXS (Ultra Small Angle Scattering) qui permet de balayer les petites valeurs de q , soit des tailles à l'échelle du micron. Pour caractériser l'aggrégation à l'échelle moléculaire, nous utilisons le WAXS (Wide Angle X ray Scattering), vers les grandes valeurs de q .

La température d'intérêt dans cette caractérisation est sans équivoque la température de séparation (200°C). La variation de la température est aussi un levier pour investiguer l'organisation de la matière à cette échelle.

6.7.1 Pertinence de l'échelle d'observation

6.7.1.1 Échelle du micron : analyse USAXS

L'analyse du RSV dans son ensemble, Figure 6.1, montre trois domaines caractéristiques sur les spectres USAXS, SAXS et WAXS mis bout à bout. L'étude complète qui a suivi s'est attachée à décrire la zone intermédiaire, correspondant aux dimensions nanométriques. On observe cependant des fluctuations de densité importantes à très petites valeurs de q , et ce, même au delà de 80°C, où les paraffines ne sont plus cristallisées. De gros agrégats d'asphaltènes sont ils à l'origine de ces fluctuations de densité ?

Pour y répondre, trois fractions sont comparées au RSV initial :

- Les maltènes C5, issus du RSV dont la totalité des asphaltènes C5 a été retirée par précipitation et puis filtration à l'aide d'une membrane de 450 nm (protocole de désasphaltage),
- La fraction P100, perméat issu de la nanofiltration du RSV à 200°C à l'aide d'une membrane de 100 nm,
- La fraction P50, perméat issu de la nanofiltration du RSV à 200°C à l'aide d'une membrane de 50 nm.

Le résultat de cette comparaison est illustré par les spectres de la Figure 6.24 à 130°C. La comparaison du RSV et du perméat P100 montre que la membrane de 100 nm n'a filtré qu'une partie des grosses particules provoquant la remontée d'intensité à petits q ($q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$). Aux valeurs de q plus élevées, dans la partie SAXS, P100 et RSV sont superposés. Par contre on observe sur le spectre de P50 que les intensités aux petites valeurs de q sont négligeables et sont attribuées au bruit de fond. Les grosses particules provoquant les fortes intensités à petites valeurs de q ont donc été retenues par la membrane de 50 nm. Au contraire, les maltènes, qui ne contiennent pas d'asphaltènes, présentent une remontée à petits q aussi marquée sinon plus raide que le RSV. Cette remontée n'est donc pas attribuée à la présence d'asphaltènes. La filtration des maltènes lors de la procédure de désasphaltage, à l'aide d'un filtre de 450 nm, explique la présence dans les maltènes de grosses particules non retenues par le filtre.

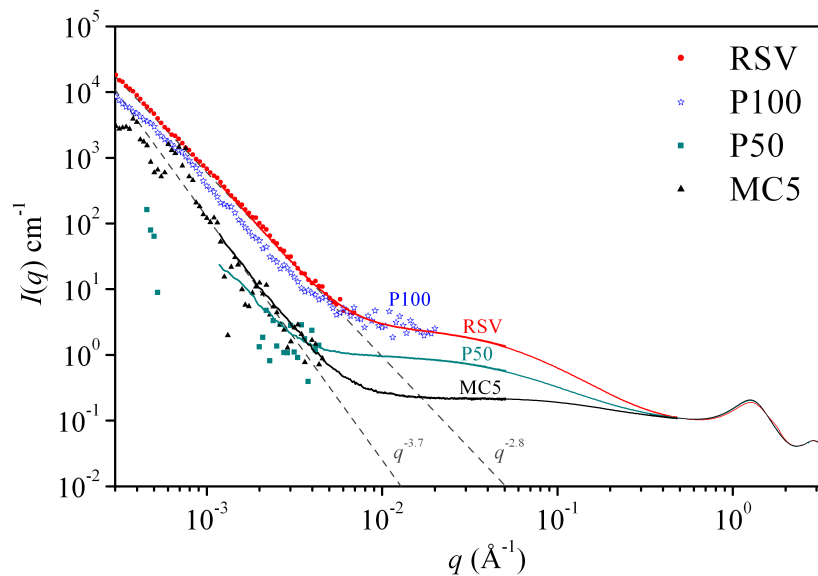


FIGURE 6.24 – Spectres USAXS, SAXS et WAXS du RSV, des perméats P100 et P50 et des maltènes, à 130°C.

La température, élevée jusqu'à 300°C lors de l'expérience, n'affecte pas cette remontée à petites valeurs de q (non montré ici), alors qu'elle modifie l'allure des spectres SAXS, conformément à la Figure 6.10 pour des RSV recombines. L'origine de ces fluctuations de densité à grande échelle au delà de 80°C peut être attribuée à de la matière inorganique telles que des particules minérales de type calcaire, précédemment mises en évidence dans les bruts lourds [171]. Ces entités vont présenter un fort contraste aux rayons X par leur teneur en éléments à grand numéro atomique (Al, Si, Ca, Fe, Ni, V), il suffit donc qu'elles soient présentes en faible quantité pour provoquer un signal de diffusion important.

En résumé, cette étude portant sur l'échelle micronique de la caractérisation du RSV montre que les fortes intensités diffusées à cette échelle d'observation ne sont pas attribuées à la présence d'asphaltènes mais plutôt à la présence, en quantité infime, de matière minérale.

6.7.1.2 Échelle moléculaire : analyse WAXS

L'analyse générale du RSV, Figure 6.1, met en évidence une organisation de la matière à l'échelle moléculaire par la présence d'un épaulement à $q \approx 1,8 \text{ Å}^{-1}$. Cette observation est analogue à l'ordre mis en évidence sur les spectres de diffraction de rayons X d'asphaltènes secs, qui est interprété comme l'empilement de plans aromatiques [11; 151].

Afin d'amplifier le signal de diffusion dans cette région du spectre, des analyses WAXS ont été réalisées sur les réténats, concentrés en agrégats. Les maltènes C5 et les asphaltènes C5 secs ont également été analysés pour comparer les concentrations extrêmes. L'effet de la température sur cette organisation à l'échelle atomique a été évalué entre 25 et 300°C.

Effet de la concentration Les spectres WAXS des différentes fractions sont présentés Figure 6.25a à 200°C. Le spectre des AC5 est en accord avec les résultats présentés dans la littérature pour des asphaltènes [151]. Deux domaines caractéristiques sont visibles sur les spectres :

1. Une bande (002) située à $q \approx 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ qui est attribuée à l'empilement de feuillets aromatiques, en comparaison aux feuillets du graphite espacés de $d = 2\pi/q \approx 3,35 \text{ \AA}$ [6].
2. Une large bande γ située à $q \approx 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, que Yen [163] a attribué aux distances caractéristiques entre chaînes aliphatiques.

L'attribution de la bande (002) à l'empilement de plans aromatiques dans les asphaltènes est controversée dans la littérature [11], notamment par le fait que cette bande est large donc pas réellement caractéristique d'un domaine cristallin. Il est intéressant, dans l'étude présentée ici, de noter que cette bande (002) est visible sur tous les spectres des échantillons contenant des asphaltènes, mais est invisible pour les maltènes. D'autre part, cet épaulement est plus marqué à mesure que la concentration en asphaltènes augmente. Il est alors naturel d'attribuer cette bande (002) à la présence d'asphaltènes.

Sans parler de domaine cristallin, on parlera alors d'un domaine cohérent correspondant à un ordre à moyenne distance fait d'empilements de feuillets aromatiques. L'analyse de cette bande permet d'estimer une distance moyenne entre feuillets aromatiques. Conformément à la formule de Scherrer [11; 151; 163], il est possible de calculer l'étendue de l'empilement des régions aromatiques et par la suite de calculer le nombre de feuillets.

La décomposition de ces spectres en deux bandes (correspondant aux bandes γ et (002)) est présentée Figure 6.25b pour le rétentat R50. Pour ce traitement, une ligne de base difficile à définir doit être prise en compte, ce qui limite la précision des résultats calculés [11]. Sans s'attacher à l'aspect quantitatif des résultats, le résultat de la décomposition montre que la bande (002) est large, renvoyant à un empilement de petite taille (environ 20 Å). Le fait d'observer un domaine cohérent peu étendu est en accord avec la faible hauteur du disque constituant le nanoagrégat, décrit dans le toluène à la section 5.3.

Effet de la température L'effet de la température sur l'allure de la bande (002) a été évalué entre 25 et 300°C. Le résultat est présenté Figure 6.26 pour la fraction R50, et les mêmes comportements sont observés pour toutes les fractions analysées. Les domaines cohérents liés à l'empilement des régions aromatiques décrits dans le paragraphe précédent sont observés sur toute la gamme de température, notamment à 300°C, ce qui peut paraître surprenant. Cela signifie qu'à 300°C, une forme d'agrégation persiste encore dans le RSV, conformément à ce qui est observé en bon solvant dans du 1-méthyl-naphtalène jusqu'à 200°C, section 5.7.

Un décalage de la position de la bande du liquide (située à $2\theta \approx 18^\circ$) vers les petits angles avec la température est observé. Son centre passe de $2\theta \approx 19^\circ$ à $2\theta \approx 16^\circ$ entre 25 et 300°C. Ce comportement correspond à la dilatation de la phase liquide.

6.7.1.3 Discussion

Nous avons mis en évidence que les tailles caractéristiques des asphaltènes se déterminent à des valeurs de q comprises entre 10^{-2} et $2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond au domaine classique du SAXS. Les données à l'échelle moléculaire indiquent que le nanoagrégat décrit en solution a une existence dans le RSV. Enfin, ces résultats démontrent formellement que cette structure persiste jusqu'à 300°C, en accord avec les observations en bon solvant (section 5.7).

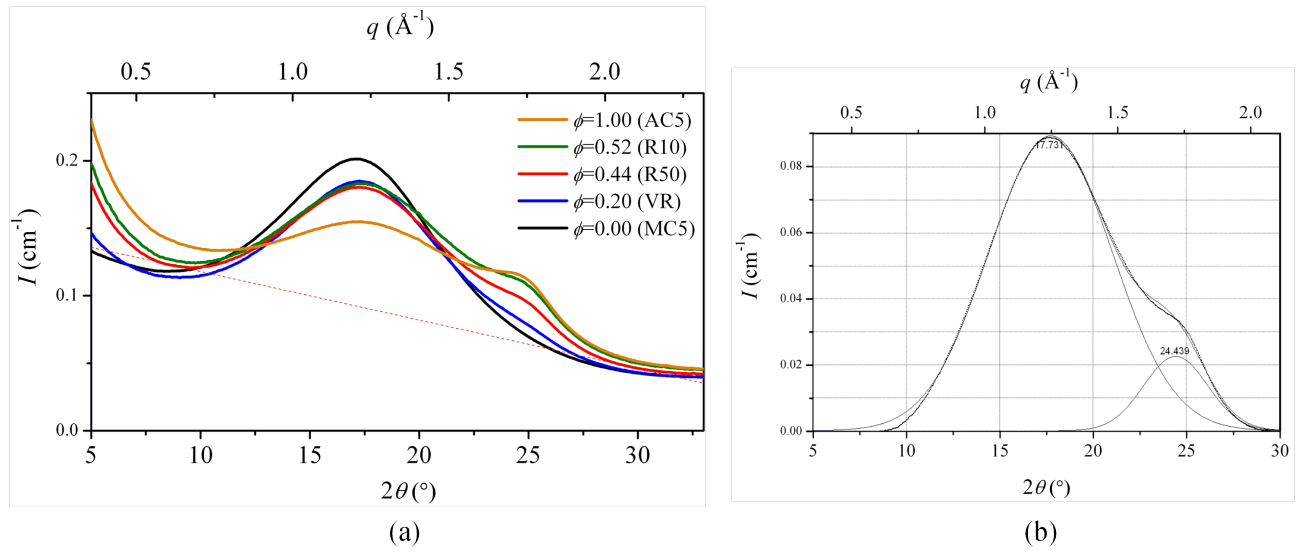


FIGURE 6.25 – (a) Spectres WAXS à 200°C des maltènes C5, du RSV, des rétentats R50 et R10 et des asphaltènes C5 secs. La droite en pointillés correspond à la ligne de base choisie pour la décomposition, présentée en (b). (b) Décomposition du spectre WAXS à 200°C du rétentat R50 en deux bandes : la bande γ centrée en $17,7^{\circ}2\theta$ et la bande (002) centrée en $24,4^{\circ}2\theta$, prenant en compte une ligne de base présentée en (a). L'échelle en 2θ est relative au rayonnement X de la raie K_{α} du cuivre.

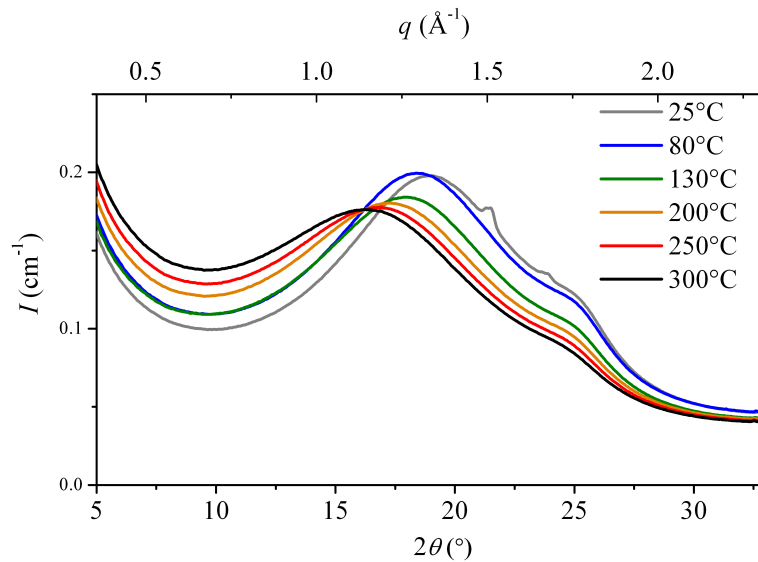


FIGURE 6.26 – Spectres WAXS du rétentat R50 entre 25 et 300°C . Les pics sur le spectre à 25°C situés à $2\theta = 21,5^{\circ}$ et $2\theta = 23,9^{\circ}$ sont attribués aux cristaux de paraffines, dont la température moyenne de fusion est $T_f = 50^{\circ}\text{C}$ (cf. Annexe D). L'échelle en 2θ est relative au rayonnement X de la raie K_{α} du cuivre.

6.7.2 Polydispersité des agrégats

La pertinence de l'échelle observée par la technique SAXS pour la caractérisation des asphaltènes dans leur milieu naturel a été démontrée. Une analyse approfondie des fractions nanofiltrées permet d'estimer la polydispersité des agrégats dans ces milieux.

L'analyse SAXS des perméats issus de nanofiltrations à différentes tailles de pores est présentée Figure 6.27a à 200°C. L'intensité diffusée augmente avec la taille des pores des membranes, correspondant à une augmentation de la concentration en agrégats (cf. Tableau 6.1).

Suivant la définition par précipitation au *n*-pentane de la phase agrégée, la Figure 6.27b montre les spectres de diffusion des agrégats d'asphaltènes pour chaque fraction de RSV à 200°C. Les graphes de la Figure 6.28 présentent ces mêmes spectres obtenus entre 80 et 200°C pour chaque fraction. Ces spectres sont le résultat de la soustraction de l'intensité diffusée des maltènes C5 et de la normalisation par la concentration en agrégats.

Les densités électroniques de la phase agrégée et de la phase continue sont calculées comme étant celles des asphaltènes C5 et des maltènes C5 respectivement. La normalisation par le terme de contraste et par la concentration permet de lire directement la masse des agrégats à $q \rightarrow 0$. L'approximation de Zimm (équation 3.26) renvoie le rayon de giration R_g et la masse des agrégats M_W pour chaque fraction. Le Tableau 6.6 indique les tailles et masses mesurées entre 80 et 200°C.¹

La Figure 6.27b montre que les agrégats dans le RSV ont un comportement structural qualitativement équivalent aux asphaltènes C5. Le Tableau 6.6 indique que la taille et la masse des agrégats diminuent avec la réduction de la taille des pores de la membrane, conformément à ce qui est attendu [171]. À 200°C, alors que le rayon de giration moyen des agrégats dans le RSV est de 32,6 Å, il est égal à 22,7 Å dans la fraction P10. Il en va de même pour leur masse qui passe de $4,66 \times 10^4$ g/mol dans le RSV à 200°C à $1,42 \times 10^4$ g/mol dans P10. La taille et la masse des agrégats dans la fraction P10 à 200°C sont très proches de celles du nanoagrégat en solution dans le toluène, décrit dans la section 5.3, pour lequel $R_g = 20$ Å et $M_W = 9,6 \times 10^3$ g/mol et dont le spectre SAXS est présenté Figure 6.27b.

On retrouve dans les spectres de la Figure 6.28 l'effet de la température observé sur l'allure des spectres d'asphaltènes C5 dans les maltènes (Figure 6.10). La taille et la masse des agrégats diminuent également sous l'effet de la température (voir Tableau 6.6), de façon identique à ce qui a été observé pour des AC5 dans les maltènes (Figure 6.10 et Tableau 6.3).

TABLEAU 6.6 – Rayon de giration et masse des agrégats présents dans les perméats issus de nanofiltration (taille de pore de 10, 20 et 50 nm pour P10, P20 et P50 respectivement) et dans le RSV, entre 80 et 200°C. Valeurs issues de l'approximation de Zimm.

P10			P20		P50		RSV	
T (°C)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	R_g (Å)	M_W (g/mol)
80	25,3	$2,00 \times 10^4$	31,2	$3,24 \times 10^4$	41,2	$5,29 \times 10^4$	40,4	$6,39 \times 10^4$
100	24,8	$1,82 \times 10^4$	30,4	$3,05 \times 10^4$	38,8	$4,74 \times 10^4$	39,1	$5,83 \times 10^4$
130	23,7	$1,63 \times 10^4$	29,0	$2,76 \times 10^4$	34,1	$3,99 \times 10^4$	37,0	$5,57 \times 10^4$
200	22,7	$1,42 \times 10^4$	27,6	$2,42 \times 10^4$	33,1	$3,70 \times 10^4$	32,6	$4,66 \times 10^4$

1. Pour le RSV, moyennement concentré en agrégats, les rayons et masses apparents ont été transformés en rayons et masses réels grâce à la prise en compte du second coefficient du viriel A_2 calculé dans la section 6.4.

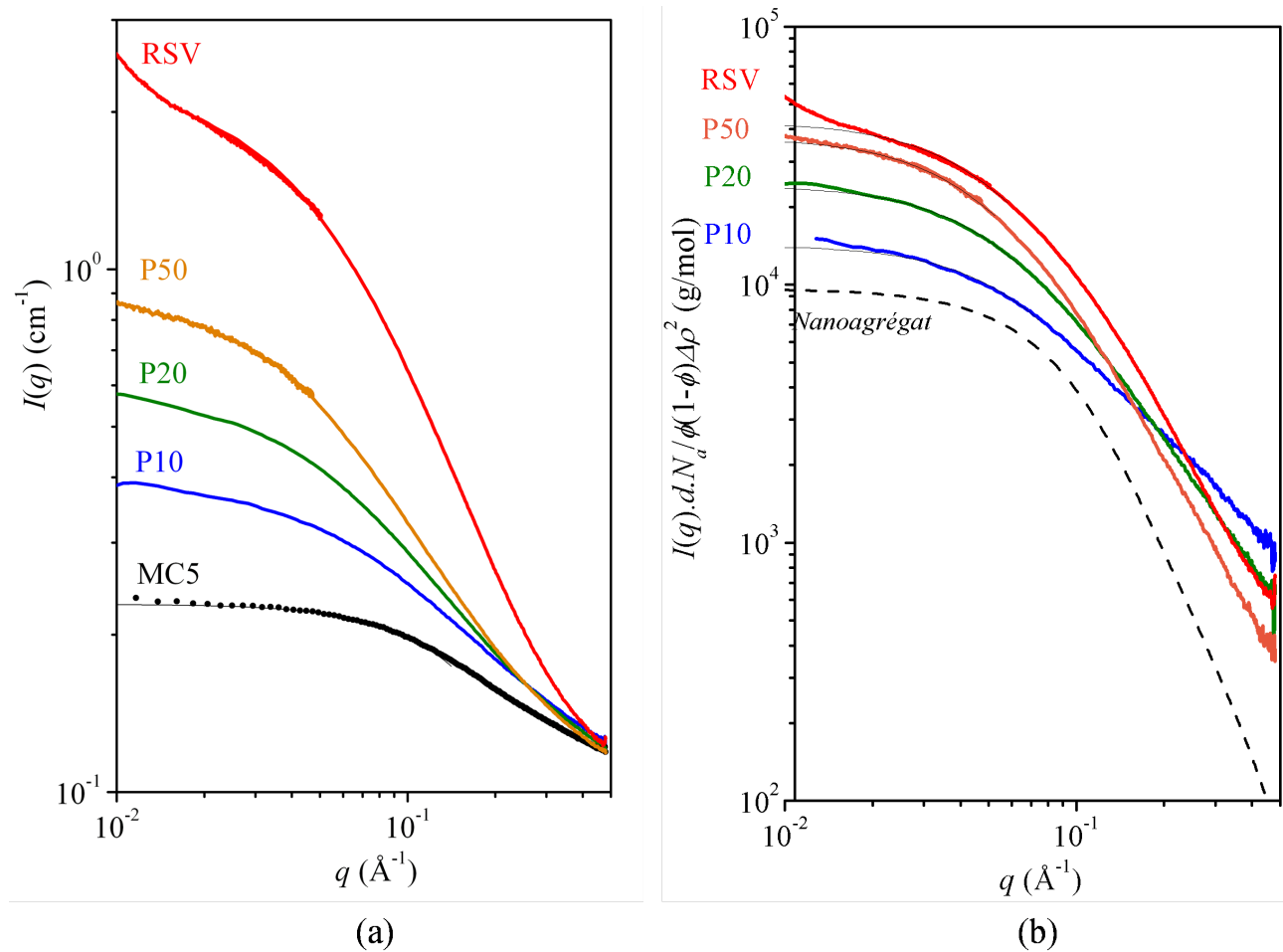


FIGURE 6.27 – (a) Spectres SAXS des perméats issus de nanofiltrations à différentes tailles de pore (10, 20 et 50 nm pour P10, P20 et P50 respectivement), et spectres du RSV et des maltènes C5, à 200°C. (b) Spectres SAXS des agrégats d’asphaltènes (intensité diffusée des perméats dont la contribution des maltènes a été soustraite), normalisés par la concentration en asphaltènes C5 et par le terme de contraste, dans les différents perméats et dans le RSV, à 200°C. Traits pointillés : spectre SAXS du nanoagrégat d’asphaltènes décrit dans la section 5.3.

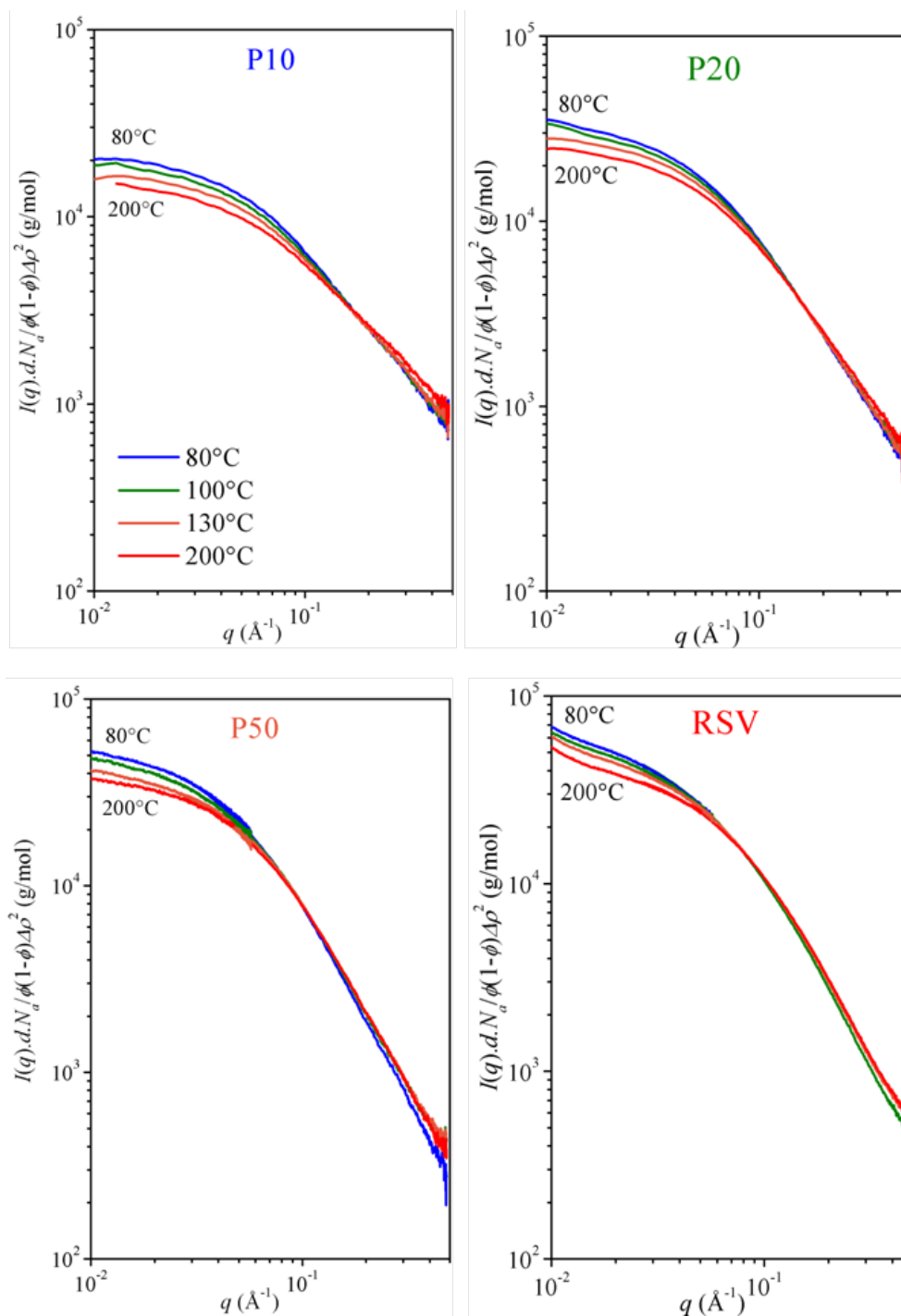


FIGURE 6.28 – Spectres SAXS des agrégats des fractions P10, P20, P50 et du RSV entre 80 et 200°C.

La représentation logarithmique de la masse en fonction du rayon de giration sur la gamme de température mise en œuvre met en évidence une relation de type $M_W \propto R_g^D$, illustrée Figure 6.29. On note que les données relatives au RSV sont décallées. Cette discontinuité pourrait s'expliquer par la différence de polydispersité entre la fraction P50 (polydispersité réduite) et le RSV (polydispersité maximale). Plus la taille de pore est grande, plus la polydispersité des agrégats est élevée. Le calcul des moyennes, différent pour R_g et M_W , est détaillé dans la section 3.2.3.3. $\overline{R_g}$ sera plus affecté par une petite fraction de gros agrégats que $\overline{M_W}$.

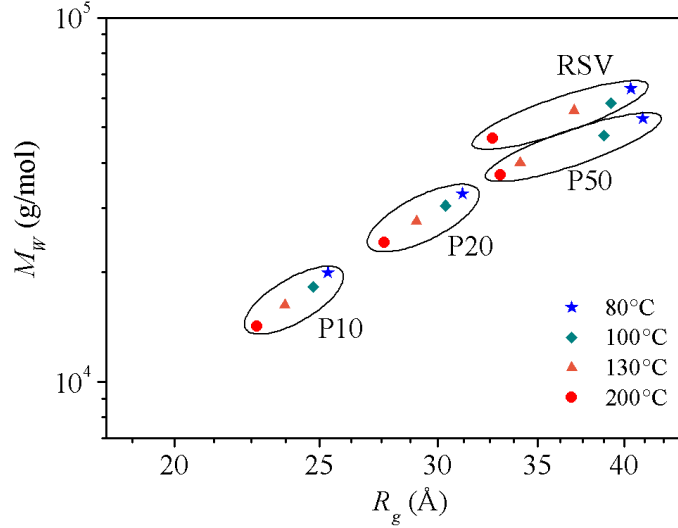


FIGURE 6.29 – Masse des agrégats d'asphaltènes dans les perméats et le RSV en fonction de leur rayon de giration, sur une échelle logarithmique entre 80 et 200°C.

Séparation par classe d'agrégats Compte tenue de la différence de polydispersité de chaque fraction, une étape supplémentaire a été prise en compte afin de séparer le RSV par classe d'agrégats. La contribution de la fraction inférieure ($i - 1$) sur l'intensité diffusée a été soustraite à l'intensité diffusée mesurée pour la fraction i . En ne considérant aucune interaction entre les agrégats des fractions, on peut écrire :

$$P50 - P20 = P_{20}^{50}$$

$$P20 - P10 = P_{10}^{20}$$

où P_{10}^{20} correspond aux agrégats qui ne passent pas à travers la membrane de 10 nm mais qui passent la membrane de 20 nm. P_{20}^{50} correspond de façon identique aux agrégats qui ne passent pas à travers la membrane de 20 nm mais qui passent la membrane de 50 nm.

Pour appliquer ce calcul aux spectres SAXS, il faut pondérer ces différences par la fraction volumique en agrégats. Le résultat à 200°C est présenté Figure 6.30² et les résultats numériques entre 80 et 200°C sont détaillés dans le Tableau 6.7. Les tailles et les masses sont plus étalées. La Figure 6.31 met en regard M_W et R_g sur une échelle logarithmique pour les fractions P_0^{10} , P_{10}^{20} et P_{20}^{50} .

Contrairement à ce qui est présenté pour des asphaltènes C7 dans du toluène Figure 5.21, l'étendue de l'agrégation dans le RSV n'est pas aussi grande que dans le toluène. Le rayon de giration maximum observé ici à 80°C est voisin de 60 Å. Toutefois, les réténats n'ont pas été analysés du fait de leur

2. On observe sur la Figure 6.30 des différences de comportements à grands q non attendues. La précision de la soustraction est probablement limitante, au regard du comportement des spectres de la Figure 6.27a dans cette zone.

TABLEAU 6.7 – Résultats numériques pour R_g et M_W de chaque classe d'agrégats dans le RSV entre 80 et 200°C, issus du traitement par soustraction de la fraction inférieure. N est défini par $N = \frac{M_{\text{cluster}}}{M_{\text{NA}}}$ avec $M_{\text{NA}} = 10^4$ g/mol.

T (°C)	P_0^{10}			P_{10}^{20}			P_{20}^{50}		
	R_g (Å)	M_W (g/mol)	N (-)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	N (-)	R_g (Å)	M_W (g/mol)	N (-)
80	25,3	$2,00 \times 10^4$	2,1	37,4	$7,39 \times 10^4$	7,7	57,8	$14,8 \times 10^4$	15,4
100	24,8	$1,82 \times 10^4$	1,9	36,0	$6,95 \times 10^4$	7,3	50,6	$11,9 \times 10^4$	12,4
130	23,7	$1,63 \times 10^4$	1,7	34,2	$6,36 \times 10^4$	6,6	43,2	$9,57 \times 10^4$	10,0
200	22,7	$1,42 \times 10^4$	1,5	31,6	$5,50 \times 10^4$	5,7	40,2	$8,80 \times 10^4$	9,2

teneur élevée en asphaltènes et en particules minérales. Ces fractions doivent contenir les plus gros agrégats.

La taille des pores des membranes peut être corrélée à la taille des agrégats. Les membranes de 50, 20 et 10 nm ont des rayons équivalents de pores de 250 Å, 100 Å et 50 Å respectivement. Les rayons de giration des perméats sont plus faibles que les rayons des pores des membranes. On peut suggérer que la présence de gros agrégats va rapidement boucher les pores des membranes en formant un gâteau, réduisant ainsi la taille nominale des pores et donc favorisant le passage de plus petits agrégats.

La relation $M_W = f(R_g)$ de la Figure 6.31 indique deux comportements caractéristiques du type $M_W \propto R_g^D$. Les données concernant P_0^{10} suivent une loi de puissance avec $D = 3$, alors que les points relatifs à P_{10}^{20} et P_{20}^{50} sont alignés sur une droite avec $D = 1,7$. Les agrégats dans la fraction P_0^{10} ont une dimension correspondant à une agrégation compacte, alors que les agrégats dans les fractions P_{10}^{20} et P_{20}^{50} ont une dimension d'agrégats fractals peu denses. La valeur absolue de ces coefficients doit être considérée sous réserve car l'étendue des valeurs de R_g et de M_W est faible. Toutefois, ces deux comportements se différencient significativement.

D'autre part, les points de P_0^{10} sont alignés avec celui relatif au nanoagrégat décrit à la section 5.3 dans le toluène à 25°C. Ce résultat renforce la similitude entre l'organisation de l'agrégation dans le toluène et dans les maltènes, déjà détaillée à la section 6.4.

Au cours de cette étude, les agrégats sont considérés de même composition et de même densité, quelle que soit leur taille. Cette hypothèse n'est pas parfaitement vraie, conformément à ce qui a été observé lors du fractionnement par centrifugation de solutions d'asphaltènes dans du toluène (section 5.8), et des facteurs correctifs devraient être introduits prenant en compte ces variations de composition. De manière analogue à la séparation dans le toluène, les petits agrégats dans P_0^{10} pourraient être moins denses et moins aromatiques que ceux dans P_{20}^{50} . Les masses moléculaires calculées des agrégats seront légèrement affectées par des différences de cet ordre. Toutefois, les rayons de giration sont indépendants des hypothèses de composition et de densité.

Comportements génériques d'agrégation En mettant en regard le schéma d'agrégation décrit dans le toluène et la Figure 6.31, des comportements génériques d'agrégation se dessinent. L'agrégation peut s'interpréter en terme de nombre d'agrégation N simplement défini comme $N = \frac{M_{\text{cluster}}}{M_{\text{NA}}}$ avec la masse du nanoagrégat, $M_{\text{NA}} = 10^4$ g/mol. On voit sur la Figure 6.31 que N varie entre 5 et 16 pour les fractions P_{10}^{20} et P_{20}^{50} . La fraction P_0^{10} , quant à elle, est définie par $1 < N < 2$. Un schéma d'agrégation comme celui présenté Figure 6.32 est proposé et permet de résumer les résultats de cette étude. Il décrit les deux phases de l'agrégation hiérarchisée, différenciées par leur densité d'agrégation.

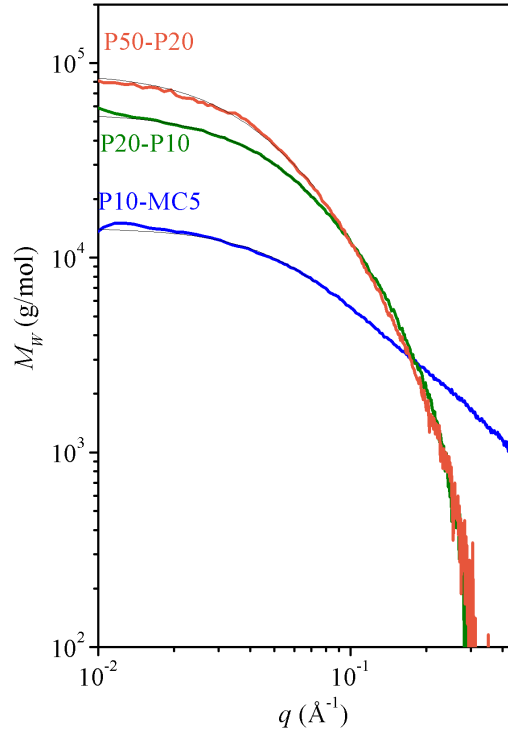


FIGURE 6.30 – Spectres SAXS à 200°C issus de la soustraction des spectres de la Figure 6.27 par la fraction inférieure. Le résultat correspond à l'intensité diffusée normalisée de chaque classe d'agrégats dans le RSV.

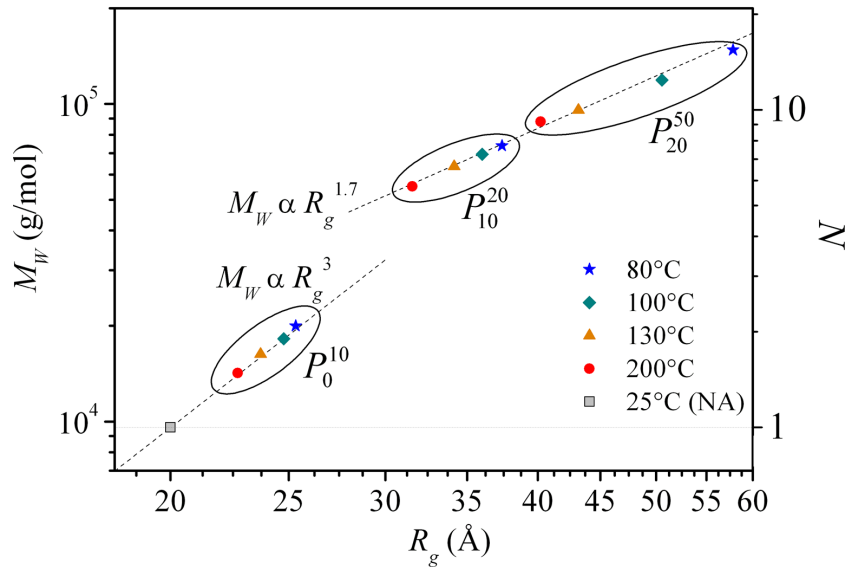


FIGURE 6.31 – Masse des agrégats d'asphaltènes dans les fractions P_0^{10} , P_{10}^{20} et P_{20}^{50} en fonction de leur rayon de giration, sur une échelle logarithmique entre 80 et 200°C. Carré : nanoagrégat décrit à la section 5.3 dans le toluène à 25°C. Échelle de droite : nombre d'aggrégation dans le cluster, N , défini par $N = \frac{M_{\text{cluster}}}{M_{NA}}$ avec $M_{NA} = 10^4$ g/mol.

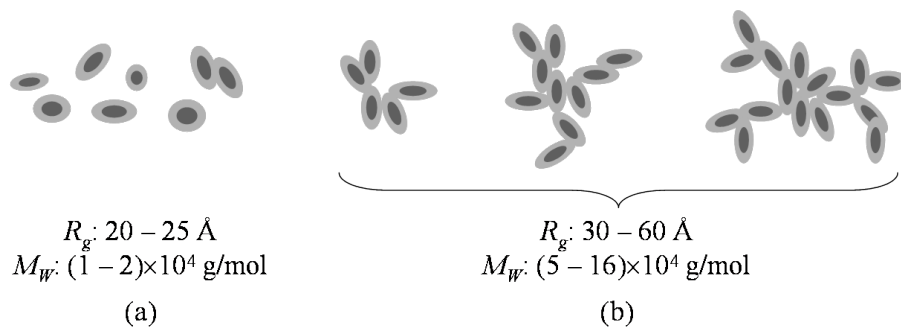


FIGURE 6.32 – Schéma d'aggrégation dans le RSV : (a) polydispersité des nanoagrégats correspondant à la relation $M_W \propto R_g^3$ et $1 < N < 2$; (b) polydispersité des clusters fractals correspondant à la relation $M_W \propto R_g^{1,7}$ et $5 < N < 16$.

6.7.3 Discussion

L'interprétation faite sur les mesures de tailles et des masses d'agrégats présents dans le résidu sous vide implique une hypothèse majeure. La séparation du RSV par classe de taille d'agrégats ne conduit pas à une réorganisation de l'aggrégation dans la fraction. En d'autres termes, les agrégats sont indépendants les uns des autres. La validité de cette hypothèse est confortée par les résultats obtenus en solvant modèle, suite à la séparation d'une solution d'asphaltènes par centrifugation (section 5.8). On a montré que chaque fraction est indépendante.

Les résultats de cette étude nous ont montré que les tailles caractéristiques des asphaltènes sont observées dans le domaine du SAXS. L'intensité diffusée dans le domaine du USAXS (ou les petites valeurs de q du SAXS) ne correspondent pas à des asphaltènes, mais à des particules minérales. Nous avons démontré qu'il existe un domaine cohérent dans le RSV assimilable à un empilement aromatique, même en présence de maltènes. Les caractéristiques géométriques de cette aggrégation sont proches de celles du nanoagrégat décrit dans le toluène. Le nanoagrégat a une existence dans le RSV et ce degré d'aggrégation subsiste jusqu'à 300 °C, ce qui est conforme à ce qui est observé en bon solvant. La polydispersité des clusters, mise en évidence dans cette étude, permet de décrire un comportement d'aggrégation allant de l'objet dense (le nanoagrégat) vers des objets plus ouverts et poreux, d'organisation fractale.

6.8 Connaissances acquises

En s'inspirant de l'étude approfondie du comportement des asphaltènes en solvant modèle, nous avons pu développer l'analyse des asphaltènes en conditions de procédés. Les résidus sous vide peuvent être décrits comme un mélange binaire d'agrégats dans une phase continue. Par l'analyse de différentes propriétés du RSV telles que l'analyse élémentaire et la masse volumique, à différentes concentrations d'agrégats, la phase agrégée et la phase continue ont été définies. Elles sont proches des produits (asphaltènes et maltènes) obtenus par séparation du RSV au *n*-pentane. Dès lors, l'intensité diffusée du RSV a pu être interprétée en tant qu'agrégats d'asphaltènes C5 dispersés dans les maltènes C5. Cette définition est la base du développement de l'étude colloïdale du résidu pétrolier.

À partir de cela, l'effet de la concentration a été évalué en diluant le RSV par ses maltènes C5. L'allure des spectres de diffusion de rayons X des asphaltènes dans les maltènes est très proche de celle dans le toluène. Le terme d'interaction est positif (les interactions sont répulsives) mais faible, et le rayon de giration moyen ainsi que la masse des agrégats correspondent à ceux des plus petits clusters séparés par fractionnement dans le toluène. L'effet de la température, évalué entre 80 et 240°C, a mis en évidence la réduction de taille et de masse des clusters. En revanche, à plus petite échelle, correspondant à celle du nanoagrégat décrit pour des asphaltènes dans le toluène, l'organisation ne change pas. La température a un effet significatif sur la taille des clusters, mais n'affecte pas les nanoagrégats. Ceci avait été observé au chapitre précédent en solvant modèle dans la même gamme de température. Une fois de plus, ce comportement caractéristique est le même que celui en bon solvant.

Lorsque la température diminue, le terme d'interaction entre clusters reste positif, mais diminue. Cela traduit des interactions moins répulsives à basse température. Ceci est en accord avec les observations faites dans du toluène à des températures inférieures à 20°C [45] : un phénomène d'agrégation à grande échelle est observé. Il peut être dû aux interactions moins répulsives entre clusters, d'où l'agrégation résultante.

La porosité des clusters fractals est mise en évidence en couplant diffusion de rayons X et mesures de viscosité, le tout en fonction de la concentration et de la température. Un terme de solvation doit être estimé pour rendre compte de l'évolution de la viscosité relative des asphaltènes en fonction de leur fraction volumique. Cette solvation diminue avec la température. La diminution de la taille des agrégats déterminée par diffusion de rayons X révèle une dissociation des clusters. Leur porosité diminue avec la température la structure se densifie pour tendre vers celle des nanoagrégats à des températures supérieures à 300°C.

L'existence du nanoagrégat dans le RSV a été démontrée par la présence d'un domaine cohérent à l'échelle de l'empilement de plans aromatiques. Cet empilement persiste jusqu'à 300°C, ce qui constitue une information importante. Une forme d'agrégation est toujours présente dans le RSV aux températures proches de celles mises en œuvre au cours des procédés d'hydrotraitement. Cela signifie que l'état dissocié n'est pas atteint dans ces conditions. La prise en compte de dimensions supérieures à celles des molécules est nécessaire pour appréhender les phénomènes de diffusion dans le réseau poreux des catalyseurs.

Ces premiers résultats ne permettent pas d'estimer la polydispersité des agrégats dans leur milieu naturel. Un fractionnement du RSV a donc été entrepris. Les fractions de polydispersité réduite ont permis de mettre en évidence la répartition des tailles et leurs bornes. Le processus d'agrégation est caractérisé par une loi de puissance entre la masse et le rayon de giration des agrégats. La dimension des

nanoagrégats est en ligne avec celle des plus petits clusters dans les maltènes. Ces derniers apparaissent comme des objets denses. Les plus gros clusters quant à eux se comportent comme des objets plus ouverts, dont la dimension fractale est de 1,7. Ceci est en accord avec le comportement structural des clusters caractérisés dans le toluène.

Quatrième partie

Discussion générale

L'APPROCHE expérimentale suivie au cours de cette étude nous a permis de clarifier la structure des asphaltènes en solution et dans le milieu réel. Les techniques de diffusion de rayonnements se sont montrées particulièrement adaptées à l'étude des résidus sous vide chargés en asphaltènes, représentant un produit complexe d'intérêt industriel majeur. L'ensemble des résultats permet de dessiner un concept d'organisation structurale et de le discuter. Nous dresserons des pistes sur les origines de l'agrégation à différents niveaux et nous discuterons des raisons qui peuvent être à l'origine des tailles finies observées.

Les nanoagrégats

L'existence d'une nanoagrégation a été démontrée en solution et la géométrie des nanoagrégats ainsi que leur organisation compositionnelle ont été précisées. Ces informations de haute importance ont été obtenues grâce à l'apport fondamental de la variation de contraste, qui permet de contraindre le système et d'obtenir un degré de détail structural inégalé en introduisant les paramètres de composition. Ce nanoagrégat, dont la géométrie est représentée Figure 6.33, est un disque de petite hauteur au sein duquel un contraste de composition et de densité, représenté par un cœur dense et une couronne plus légère, est identifié. Une analogie au modèle "continental" des molécules d'asphaltènes a été faite, ces dernières étant constituées d'un cœur aromatique et de chaînes aliphatiques périphériques. Le disque de nanoagrégat pourrait être obtenu par l'empilement des régions aromatiques du cœur des molécules continentales, dont la périphérie aliphatique représenterait la couronne moins dense. Ce modèle est analogue au modèle de Yen [163] illustré Figure 2.12b, qui a été décrit à partir de l'observation des asphaltènes secs.

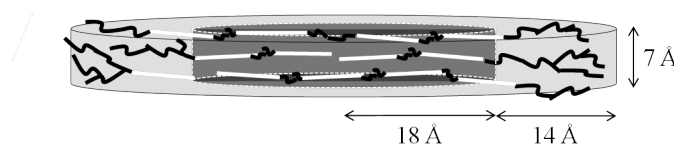


FIGURE 6.33 – Schéma du nanoagrégat aux dimensions et de son arrangement moléculaire possible (13 molécules de type "continental").

Des observations à fortes concentrations sont venues appuyer cette géométrie plaquettaire en évaluant la loi de gonflement des agrégats. La présence d'un pic de structure sur les spectres de diffusion font état d'un arrangement peu polydisperse, à l'image de la faible polydispersité obtenue pour le nanoagrégat ($\sigma = 0,3$). Par ailleurs, ce pic de structure a mis en évidence l'effet de l'hydrotraitement sur la couronne du nanoagrégat. Les asphaltènes hydrotraités ont perdu leur couronne aliphatique, en bon accord avec la comparaison des structures moléculaires faite entre les asphaltènes de la charge et ceux des effluents [124].

Le nanoagrégat contient entre 10 et 20 molécules, pour une hauteur totale de moins de 7 Å, ce qui fait référence à trois plans empilés. Les 10-20 molécules ne sont donc pas empilées en hauteur, il faut envisager une association de plusieurs molécules (trois au minimum) dans le plan. Une interaction autre que celle intervenant dans l'empilement de plans aromatiques (appelée $\pi - \pi$) joue un rôle dans l'auto-association des molécules. Le schéma de la Figure 6.33 illustre l'arrangement possible des molécules au sein du nanoagrégat. Il montre un cœur contenant des "lacunes" par la présence de zones non-aromatiques. Ceci est conforme à la masse volumique du cœur, plus faible que celle d'un

empilement parfait selon les résultats obtenus pour le nanoagrégat.

La représentation moléculaire du nanoagrégat prend en compte une masse de molécule moyenne déterminée par spectrométrie de masse (FT-ICR/MS) proche de 750 g/mol. Toutefois une interrogation existe à l'heure actuelle au sein la communauté scientifique de spécialistes, concernant la capacité de cette technique à dissocier les molécules agrégées [127]. Il se peut que les molécules associées non détectées soient plus larges, plus aromatiques également, ce qui modifierait le schéma de la Figure 6.33. Notre étude souligne la persistance du nanoagrégat en solution à des températures aussi élevées que 200°C. La structure reste inchangée, démontrant une stabilité surprenante du nanoagrégat. On peut supposer que les nanoagrégats sont difficilement ionisés et transférés vers la cellule de mesure cyclotronique. D'autre part, l'absence de solvant au sein du cœur a été démontrée, aussi bien par variation de contraste que par une distance inter-feuillets indépendante de la concentration. Cela entraîne donc une diffusion difficile dans le cœur dense. La diffusion des molécules d'hydrogène, d'intérêt industriel pour le bon déroulement des étapes d'hydrotraitement, sera notamment problématique.

En contradiction avec les observations sur la stabilité du nanoagrégat en température, une concentration de nanoaggrégation est abordée dans la littérature sous le terme de CNAC. Elle correspondrait à la concentration à laquelle les nanoagrégats se forment, ou arrêtent de croître. L'état de monomère pourrait être atteint en dessous de cette concentration, dont le seuil est très bas (50-200 mg/L). En se plaçant dans la même gamme de concentration, des modifications à petite échelle sont apparues sur l'allure des spectres SANS sans pour autant observer une dissociation des agrégats. Il est cependant difficile de conclure car nous atteignons les limites des techniques de caractérisation à de telles dilutions. Les traces d'eau, dont la teneur est égale à celle des asphaltènes dans la solution aux dilutions mises en œuvre, ont un effet parasite important sur le signal d'intensité diffusée.

Le coefficient de diffusion du nanoagrégat, calculé à partir de sa géométrie (environ 10^{-10} m²/s), est faible. Sa diffusion dans un mésopore de catalyseur de diamètre proche de la centaine d'angströms sera difficile, même aux températures des procédés, du fait de la conservation de la structure agrégée au delà de 200°C.

La persistance de cette nanostructure à haute température ne peut s'expliquer uniquement par l'intermédiaire des interactions $\pi - \pi$ décrites dans le modèle de Yen. Au contraire, l'addition de forces d'interaction faibles, de nature différente, peut donner lieu à une interaction forte, résistante à la température notamment [59]. Ce propos vient appuyer le schéma 6.33 sur lequel on représente, au sein du cœur, des interactions entre molécules autres que celles entre plans aromatiques.

Les techniques de modélisation moléculaires mises en œuvre à cette échelle considèrent généralement des molécules de type "continental" qui s'empilent, et n'incluent pas la présence d'hétéroéléments [68]. Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'empilement correspondant à l'interaction $\pi - \pi$ existe, mais qu'elle n'est pas la seule interaction à l'origine de la formation de nanoagrégats. À ce niveau, pour avancer dans la compréhension de la formation du nanoagrégat, la modélisation moléculaire apporterait certainement des éléments intéressants en prenant en compte quelques hétéroéléments présents dans les molécules.

La limite en taille du nanoagrégat a été abordée en discutant le volume de la couronne, considérée comme un encombrement stérique, ce qui réduit la possibilité d'empiler une molécule supplémentaire. Étant donné qu'il est apparu impossible d'isoler des nanoagrégats ni même des molécules, il est difficile d'avancer des explications plus fermes. Les simulations numériques de l'aggrégation de molécules modèles montrent que la couronne a un effet sur le nombre d'empilements. Une couronne faite de chaînes aliphatiques réparties autour du cœur aromatique conduira à un encombrement plus marqué qu'une couronne asymétrique, où les chaînes ne sont présentes que d'un côté du cœur. Dans le premier

cas, le nombre d'empilements est plus petit que pour des couronnes asymétriques [76].

Agrégation à plus grande échelle : les clusters

Chaque étape de ce travail nous a permis de mettre en évidence une agrégation à plus grande échelle, de structure fractale. Cette agrégation est conditionnée par l'association de briques élémentaires denses, les nanoagrégats, au nombre moyen de 12. L'ultracentrifugation a facilité la séparation de ces clusters en terme de nombre d'agrégation. Les plus gros clusters identifiés par cette technique ont un nombre d'agrégation de 30, et les plus petits sont équivalents à trois nanoagrégats, ce qui permet d'évaluer la polydispersité en taille des clusters. Toutefois des tailles plus grosses, équivalentes à des nombres d'agrégation de l'ordre de 200, ont été identifiées par ultracentrifugation [49]. Les rayons de giration sont en parfaite cohérence avec les rayons hydrodynamiques mesurés par diffusion dynamique de la lumière, ce qui est un argument fort sur l'existence d'une agrégation à cette échelle.

La Figure 6.35 récapitule l'ensemble des résultats sur une représentation de la masse en fonction du rayon de giration des agrégats, en regroupant les données de diverses origines. La dimension fractale mesurée sur plus d'une décade pour des asphaltènes dans du toluène est égale à 2. Le nanoagrégat se situe dans le prolongement des clusters de taille variable. La polydispersité des clusters en terme de nombre d'agrégation est grande : le nombre d'agrégation atteint presque 200 dans un cluster.

Nous avons montré que la dilution n'a pas d'effet notable sur les clusters. Leur taille ne varie pas, même aux plus faibles concentrations détectables par la technique de diffusion. À l'opposé, ces clusters sont sensibles à la température et leur dissociation est d'autant plus marquée que le cluster est gros. En terme de force d'interaction, cela signifie qu'il est plus facile de dissocier un gros cluster qu'un petit cluster, ce qui est conforme à une organisation fractale de moins en moins dense à mesure que le volume augmente. D'autre part, cette dissociation est réversible. Les clusters retrouvent leur taille d'origine lorsque la température est abaissée. Les interactions moléculaires telles que les liaisons hydrogène ont ces propriétés de réversibilité. Sur la gamme de température mise en œuvre, la dissociation des clusters requière une énergie équivalente à 6 kJ/mol, soit de l'ordre de $2 k_B T$ à 100°C, ce qui est relativement faible même par rapport aux liaisons hydrogène.

Les analyses élémentaires ont montré que la forte aromaticité globale des molécules favorise la formation de clusters. La présence d'hétéroéléments (N, O et S) est également corrélée à la formation de clusters. L'attraction des cœurs aromatiques a donc un rôle dans l'agrégation, de même que les interactions impliquant des hétéroéléments. Les atomes d'oxygène sont impliqués dans les interactions acide-base, formant des complexes dans le cas des acides carboxyliques. Les liaisons hydrogène jouent également un rôle dans l'agrégation et sont favorisées en présence d'atomes d'oxygène.

L'analyse de la composition globale en atomes N, O et S ne nous a pas permis d'identifier les origines précises de l'agrégation. Quels sont les groupements fonctionnels prépondérants dans la formation d'un cluster, et notamment quels sont ceux qui seront à l'origine de larges clusters ? Une analyse des groupements fonctionnels spécifiques en fonction de la taille des clusters apporterait des éléments de réponse. Ces fonctionnalités doivent également être accessibles pour favoriser l'ancrage d'un nanoagrégat.

La séparation d'une solution d'asphaltènes en plusieurs fractions apporte une information essentielle. Chaque fraction se comporte comme si elle n'avait pas été séparée des autres. Les tailles moyennes mesurées dans chaque fraction sont distinctes, révélant l'individualité des clusters. La stabilité colloïdale des asphaltènes ne résulte pas d'un équilibre thermodynamique mais de la cinétique d'agrégation.

La dimension fractale des agrégats dépend de la probabilité de collage de leurs unités élémentaires.

Lorsque la probabilité de collage est forte, qu'il n'y a aucune répulsion entre les particules, l'unité élémentaire diffuse et réagit ou se colle avec la partie la plus probable du cluster, à sa périphérie. La dimension fractale est faible ($D = 1,7$) et l'agrégat est ouvert. C'est le mécanisme d'agrégation qui n'est limité que par la diffusion (*Diffusion Limited Aggregation*, ou DLA), illustré par le schéma 6.34a. Ce schéma d'agrégation s'oppose à celui limité par la réaction (*Reaction Limited Aggregation* ou RLA), illustré 6.34b. Dans ce cas, la probabilité de collage est faible, l'unité élémentaire peut alors explorer la partie interne du cluster avant de s'accrocher. La dimension fractale est plus importante ($D = 2,1$) et l'agrégat est plus dense.

La dimension fractale des agrégats d'asphaltènes est proche de 2,1. Le mécanisme d'agrégation limité par la réaction semble être privilégié.

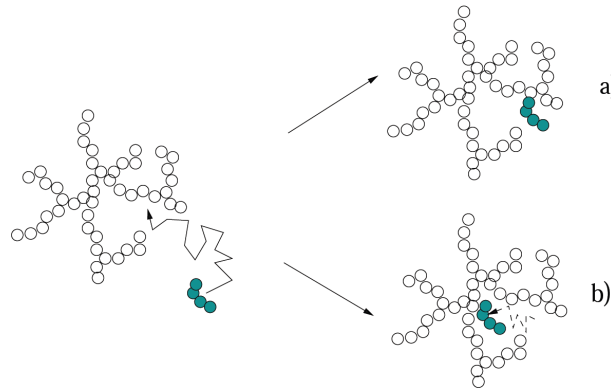


FIGURE 6.34 – Impact de la probabilité de collage sur la structure des agrégats. a) Mécanisme limité par la diffusion (DLA), b) mécanisme limité par la réaction (RLA).

Il existe au moins trois signatures distinctes permettant de classer un modèle d'agrégation dans l'un ou l'autre des mécanismes présentés Figure 6.34 [33] :

1. Par la dimension fractale D , déterminée par la relation $M_W \propto R_g^D$,
2. Par la distribution de masse, dont l'allure dépendra du mécanisme d'agrégation,
3. Par la cinétique d'agrégation, une dépendance de façon exponentielle du temps ou suivant une loi de puissance déterminera un mécanisme RLA ou DLA respectivement.

La méthode employée au cours de cette étude correspond au point 1. Le point 2 serait également envisageable en mettant en œuvre une séparation physique des agrégats telle que cela a été fait par ultracentrifugation. La distribution de masse des clusters $N(M)$ pourrait être modélisée à partir des données expérimentales quantitatives. Si l'allure de $N(M)$ présente une répartition large autour d'une valeur maximum, suivi d'une décroissance sèche, cela indiquerait un mécanisme plutôt limité par la diffusion. Au contraire, une distribution de masse sous la forme de $N(M) = M^{-\tau}$ serait relative à une agrégation limitée par la réaction, avec $1,5 < \tau < 2$.

Quant à la méthode décrite au point 3, étudier la cinétique d'agrégation se fait en suivant la croissance de l'agrégation des sous-unités dans le temps, ce qui est généralement réalisé par l'intermédiaire d'une augmentation de la concentration. Il faut pour cela pouvoir isoler les sous-unités, représentées par les nanoagrégats d'asphaltènes dans le cas présent. Cependant, la dilution ne nous a pas permis d'obtenir des nanoagrégats isolés. Cette méthode n'est donc *a priori* pas envisageable. Par contre, le suivi de la cinétique de floculation des clusters d'asphaltènes a été réalisé en présence de solvant précipitant [167], l'unité élémentaire étant représentée par les clusters. Pour des asphaltènes en bon solvant, nous avons montré que l'élévation de température engendre une dissociation des clusters. C'est

donc à haute température qu'une solution faite d'unités élémentaires serait obtenue. En abaissant la température brusquement, la cinétique de ré-agrégation pourrait être suivie.

D'une manière générale, sans entrer dans la classification RLA ou DLA, l'extension d'un agrégat fractal conduira à la réduction de l'accessibilité de ses points d'accrochage, soit parce que ces zones seront enclavées, soit parce que la densité de points d'accrochage à la surface de l'agrégat fractal diminue avec son volume, limitant la probabilité de rapprocher une particule de cette zone d'intérêt.

Dans le cas de structures fractales, intervient généralement une taille maximale qui prend en compte la viscosité du milieu. La viscosité du solvant exerce une contrainte sur l'agrégat en mouvement brownien qui conduit à une restructuration de l'aggrégation. Le cluster atteint une taille limite. Toutefois, il semble peu probable que ces phénomènes soient pertinents aux dimensions du cluster d'asphaltènes. Ils interviennent généralement à des dimensions de l'ordre du micron [34], et non à celles du nanomètre comme c'est le cas ici. À priori, le cisaillement n'aura pas d'impact sur la dimension des agrégats, mais une observation expérimentale testant ce phénomène serait intéressante.

Pour expliquer l'origine d'une taille finie d'agrégats, l'effet peptisant des résines a été introduit selon la représentation de Pfeiffer et Saal [118], illustrée Figure 2.15. Yarranton et col. [8] (Figure 2.16b) proposent d'introduire le concept d'éléments "propagateurs" de l'aggrégation, représentés par les asphaltènes ayant plusieurs sites actifs, et la présence d'éléments "bloquants", représentés par les résines ayant un site actif unique. Les sites actifs peuvent correspondre à des groupes chimiques fonctionnels favorisant l'ancrage, tels que les groupements acides, les cétones, les porphyrines, capables de se lier aux entités semblables. Les éléments au site actif unique vont mettre fin au processus d'aggrégation. On peut transposer ce concept à l'aggrégation hiérarchisée telle que nous l'avons décrite, où les nanoagrégats les plus fonctionnalisés seront au cœur du cluster, et les moins fonctionnalisés se retrouveront à la périphérie du cluster. Ces derniers seront facilement détachés du fait de leur unique site actif. Au contraire, les entités au centre, possédant plusieurs points d'accrochage, auront plus de difficulté à se séparer, rendant compte des phénomènes de dissociation observés en température.

Ce schéma conceptuel pourrait être testé en séparant les gros clusters des petits clusters, à l'image de ce qui a été présenté par l'intermédiaire de l'ultracentrifugation. En élevant la température des solutions, les gros clusters se dissocieront. L'ajout d'unités au caractère potentiellement bloquant, accompagné d'une diminution brusque de la température, permettra d'évaluer le pouvoir des petits agrégats sur le processus d'aggrégation par des mesures de tailles à l'équilibre.

Agrégation dans le résidu sous vide

Nous avons montré qu'il est possible de traiter les spectres SAXS en se référant aux maltènes C5 utilisés comme témoin. La méthodologie d'analyse des spectres sur des systèmes réels a été précisée, et peut désormais être étendue à d'autres systèmes tels que des produits lourds d'origines diverses.

L'existence d'un comportement d'aggrégation à l'image de celui mis en évidence en solution a été prouvé, valorisant les nombreux travaux appliqués aux asphaltènes en bon solvant. La présence d'empilements de plans aromatiques est observée dans les résidus sous vide pour la première fois, et, toujours en accord avec les solutions, cet empilement persiste jusqu'à 300°C. Dans ces conditions proches de celles des procédés d'hydrotraitement, la diffusion du nanoagrégat dans les réseaux poreux restera problématique. Au delà de ces tailles relatives au nanoagrégat, une aggrégation à plus grande échelle est observée. Le couplage des mesures de viscosités intrinsèques en fonction de la température et de la concentration aux déterminations de tailles par SAXS nous indique clairement que ce second degré d'aggrégation possède une structure fractale se dissociant avec la température. Une fois de plus,

cela confirme les observations en solution.

Une mise en parallèle est faite entre le comportement en solvant modèle et en milieu naturel, et la représentation de synthèse de la Figure 6.35 met en avant la cohérence des données obtenues. Les fractions séparées par une nanofiltration du résidu sous vide (RSV) indiquent des tailles d'agrégats proches de celles en bon solvant, bien que moins étendues dans le milieu naturel. Toutefois, les rétentats, contenant les plus gros agrégats, n'ont pas été étudiés à cette échelle à cause de leur grande concentration en asphaltènes et de leur teneur en matière inorganique importante. Pour étudier ces fractions en SAXS, il serait judicieux de les diluer par des maltènes, ou de modéliser leur facteur d'interaction $S(q)$ pour connaître leur facteur de forme et donc déterminer les dimensions caractéristiques de leurs agrégats.

Deux coefficients fractals se distinguent, l'un est estimé à 1,7 pour les grands nombres d'agrégation, l'autre à 3 pour les petits agrégats, mais sur des gammes de taille plus restreintes. La précision sur cette dimension fractale est donc moins bonne que celle déterminée dans les solvants modèles ($D = 2$), sur plus d'une décade en taille. D'autre part, la dimension fractale de 2,1 a été confirmée par une technique complémentaire faisant intervenir la viscosité intrinsèque des asphaltènes [20]. Les deux comportements ($D = 3$ et $D = 1,7$) en fonction du nombre d'agrégation des clusters sont significativement différents. Ils montrent l'expansion de l'agrégation, d'un nanoagrégat à deux, trois nanoagrégats, selon une organisation dense, puis, le nombre d'agrégats dépassant 4, l'organisation est plus ouverte, la masse augmente moins vite que le volume.

Sur cette représentation, on peut discuter du décalage visible entre les agrégats dans le toluène et ceux dans le RSV. Ces derniers ont des masses plus élevées relativement à leur rayon de giration, en comparaison aux agrégats dans le toluène. Trois paramètres peuvent entrer en jeu pour remettre en cause les valeurs absolues de masses. Dans le calcul des masses moyennes (équation 3.28), sont prises en compte la fraction volumique, la masse volumique et la densité électronique calculée par l'intermédiaire de la composition chimique et de la masse volumique. Nous avons vu que définir la phase agrégée et la phase dispersée dans le milieu naturel n'est pas aussi direct que dans un milieu modèle. La concentration, ainsi que la masse volumique et la composition élémentaire de la phase agrégée, ont été définies comme étant celles des asphaltènes C5. Le fait que les masses calculées soient supérieures à celles des asphaltènes dans le milieu modèle indique que, selon l'expression de la masse (équation 3.28), la masse volumique est surestimée, et/ou la fraction volumique est sous-estimée, et/ou le terme de contraste est sous-estimé.

Le rayon de giration quant à lui n'est que faiblement affecté par la définition de la phase agrégée. Seule la soustraction du milieu continu (dans notre cas les maltènes C5), pondéré par sa fraction volumique, influence la courbure du spectre de diffusion, mais dans une moindre mesure.

La représentation schématique des différents degrés d'agrégation des asphaltènes sur la partie droite de la Figure 6.35 fait office de conclusion. L'ensemble met en évidence la polydispersité des asphaltènes et l'organisation de l'agrégation telle qu'on l'a décrite au cours de cette étude.

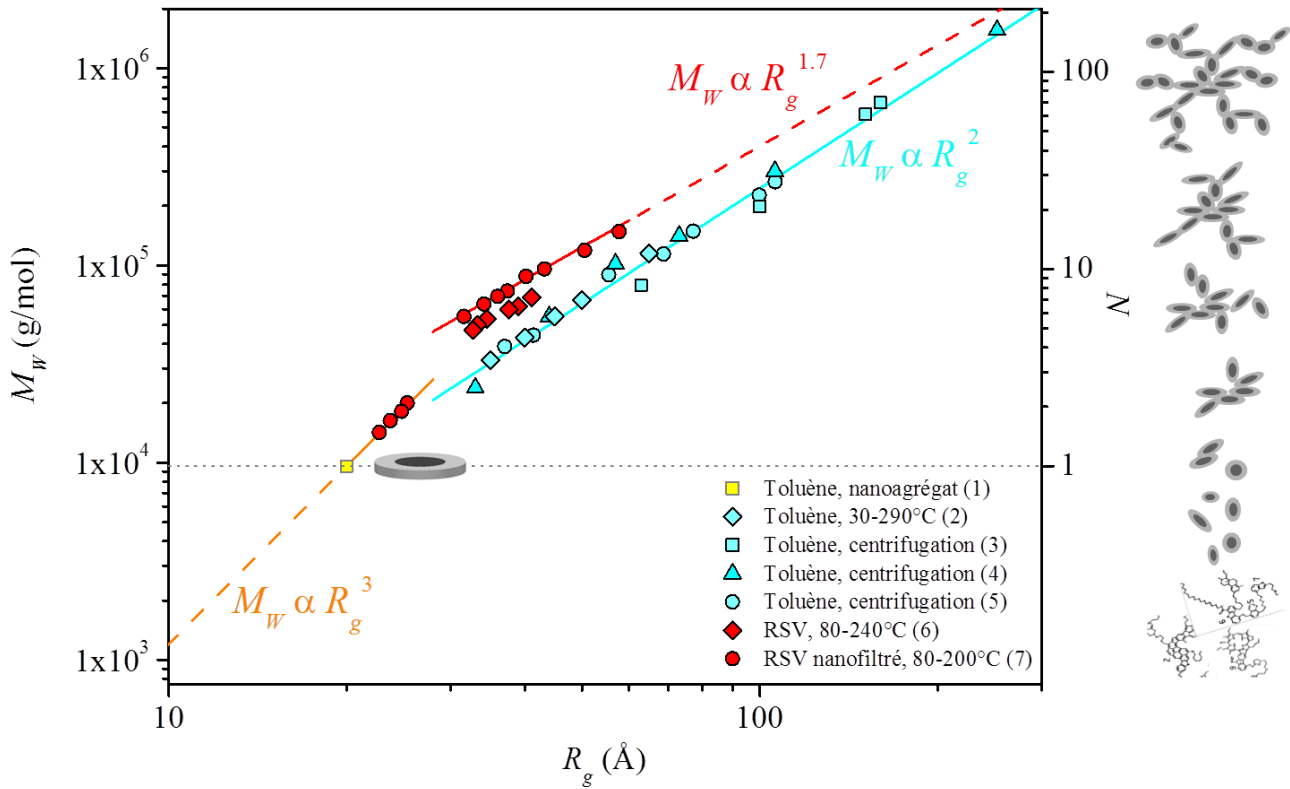


FIGURE 6.35 – Graphe de synthèse : masse en fonction du rayon de giration des asphaltènes sur une échelle logarithmique. Échelle de droite : nombre d'agrégation en terme de nanoagrégats, et illustration des différents états d'agrégation. Données regroupées issues de l'analyse des asphaltènes C7 dans du toluène, et des asphaltènes C5 dans le RSV, en température. Données issues de : (1) section 5.3, (2) Espinat et col. [45], (3) Barré et col. [20], (4) Fenistein et col. [49], (5) section 5.8, (6) section 6.4, (7) section 6.7.2.

Cinquième partie

Conclusion générale et Perspectives

L'OBJECTIF de cette thèse était d'acquérir des connaissances sur les propriétés des résidus pétroliers, riches en asphaltènes, dans les conditions de procédés d'hydrotraitement. Les asphaltènes sont réputés pour être limitants dans le processus de diffusion des molécules au sein du réseau poreux des catalyseurs mis en œuvre au cours des procédés.

Cette thèse a débuté dans un contexte scientifique offrant une littérature dense et étendue sur les asphaltènes, essentiellement consacrée à leur caractérisation en solvant modèle. Les techniques expérimentales sont multiples, révélant parfois des résultats contradictoires, mais toutes traduisent clairement les propriétés d'agrégation des molécules d'asphaltènes. Le bilan de la situation sur la caractérisation des asphaltènes montre que les mécanismes à l'origine de l'agrégation, observée à différentes échelles de taille, demeurent incompris. Un premier niveau d'agrégation des molécules, nommé "nanoagrégat", est mis en évidence mais sa structure reste indéfinie en milieu solvant.

Le travail et les résultats de cette thèse se démarquent d'une part par la complémentarité des techniques employées, exploitée pour aboutir à un système contraint permettant une caractérisation fine de l'organisation de l'agrégation. La fiabilité des résultats obtenus est ainsi augmentée. D'autre part, alors que peu d'études traitent du comportement des asphaltènes dans leur milieu naturel du fait de la complexité de ce système, celle-ci s'est consacrée à ces conditions peu favorables à l'expérimentation, en prenant en compte le paramètre température pour se rapprocher des conditions des procédés.

La diffusion de rayonnements aux petits angles (SAXS et SANS) a constitué la technique de base de l'étude, car sa fenêtre d'observation correspond aux domaines de taille décrivant l'agrégation des asphaltènes. D'autres techniques faisant intervenir les propriétés dynamiques du système, telles que la diffusion dynamique de la lumière et la rhéologie, se sont ajoutées pour compléter l'approche statique.

C'est d'abord en solvant modèle que les propriétés d'agrégation des asphaltènes ont été précisées. La spécificité de l'interaction rayonnement/matière propre aux rayons X et aux neutrons nous a permis d'atteindre une caractérisation poussée de l'organisation de la matière à l'échelle du nanomètre, en mettant en œuvre des conditions de solvant variables pour augmenter les contraintes. Le modèle de nanoagrégat d'asphaltènes obtenu, répondant au mieux à toutes les conditions opératoires, décrit la géométrie mais également la composition au sein de ce nanoagrégat. Le résultat indique que c'est un disque de petite hauteur (moins de 7 Å) et d'un rayon d'une trentaine d'angström. Une organisation cœur/couronne de la matière est détectée. Le cœur est dense et aromatique alors que la couronne est plutôt aliphatique. Ce nanoagrégat de 10^4 g/mol est constitué de 10 à 20 monomères d'asphaltènes et s'associe pour former des clusters fractals, dont le nombre d'agrégation moyen est de 12. Ce premier résultat s'est avéré être un point de référence pour le reste de l'étude.

Des variations de concentration (20-5000 mg/L soit $2 \times 10^{-5} < \phi < 5 \times 10^{-3}$) et de température (25-200°C) ont servi de levier pour évaluer leur effet sur les deux degrés d'agrégation. Alors que les clusters sont, de manière surprenante, insensibles à la dilution extrême, leur taille est réduite avec la température. Au contraire, les nanoagrégats résistent à la température mais des changements se produisent sous l'effet de la dilution. Ces changements font référence à la concentration de nanoagrégation (CNAC) décrite dans la littérature. Aux fortes concentrations ($0,14 < \phi < 1$), une loi de gonflement correspondant à l'arrangement plaquettaire des nanoagrégats est mise en évidence.

La polydispersité des solutions d'asphaltènes a été analysée par une séparation par ultracentrifugation. Elle indique une distribution relativement étendue des masses et des tailles et une organisation

fractale des agrégats. Toutefois, cette séparation a mis en évidence la stabilité des populations de clusters, qui ne sont pas redistribuées par le mélange des fractions. La stabilité colloïdale des asphaltènes ne résulte pas d'un équilibre thermodynamique mais de la cinétique d'agrégation. La comparaison des fractions a permis d'identifier le rôle des hétéroéléments dans l'agrégation des nanoagrégats sans pour autant préciser leurs fonctions spécifiques. Les propriétés dynamiques des agrégats d'asphaltènes stabilisés en solvant modèle ont pour la première fois été étudiées grâce à la diffusion dynamique de la lumière. Avant toute chose, ces expériences ont prouvé l'existence d'un mouvement brownien au sein des solutions d'asphaltènes, caractéristique de particules colloïdales diffusantes. Le signal de diffusion statique de rayonnement (SAXS et SANS) peut être interprété en terme de dimensions d'agrégats et non en terme de fluctuations temporelles de densité, qui seraient causées par des molécules dispersées proches d'un point critique. En deuxième lieu, ces expériences complémentaires ont permis de mesurer avec précision des rayons hydrodynamiques comparables aux rayons de giration déduits des expériences SAXS sur les fractions issues d'ultracentrifugation.

En s'inspirant de l'étude approfondie du comportement des asphaltènes en solvant modèle, la caractérisation du résidu sous vide (RSV) en conditions de procédés a été développée. Pour traiter les spectres de diffusion de rayonnement, la définition de ce que représente la phase agrégée, et ce que représente la phase continue au sein du RSV est une étape essentielle. Nous avons montré explicitement que ces phases sont proches des produits asphaltènes/maltènes obtenus par séparation au *n*-pentane.

L'étude de l'effet de la concentration ($0 < \phi < 0,2$), en diluant le RSV par ses maltènes C5, puis de l'effet de la température (80-240°C), a été entreprise. Les dimensions mesurées par l'intermédiaire des rayons de giration et des masses sont de l'ordre des petits clusters observés dans le toluène. L'élévation de température entraîne une réduction de la taille des clusters, qui est attribuée à la dissociation des clusters grâce au couplage des mesures SAXS et des mesures de viscosité. L'interprétation de la viscosité relative des asphaltènes en fonction de la concentration et de la température requière la prise en compte d'un terme de solvation, dépendant de la température. La porosité des clusters fractals, associée à ce terme de solvation, diminue avec la température pour atteindre une structure dense tendant vers celle du nanoagrégat à des températures probablement supérieures à 300°C.

Une forme d'agrégation persistante à 300°C a été démontrée dans le RSV par l'intermédiaire d'un domaine cohérent à l'échelle de l'empilement de plans aromatiques. Cette échelle est mise en relation à celle du nanoagrégat, et révèle que l'état dissocié des agrégats n'est pas atteint aux températures proches de celles mises en œuvre dans les procédés d'hydrotraitement.

En faisant appel à une nanofiltration du RSV en température et sans adjonction de solvant, comme technique de séparation physique, la polydispersité des agrégats au sein du RSV a été évaluée. En référence à l'ultracentrifugation en solvant modèle, cette technique a mis en évidence l'organisation fractale des agrégats et a permis de borner leurs dimensions.

La synthèse de ces travaux illustre la cohérence des données obtenues pour des asphaltènes en solvant modèle et pour la phase agrégée dans le résidu sous vide. Un comportement d'agrégation générique se dessine, par l'intermédiaire d'une unité élémentaire représentée par le nanoagrégat, qui s'agrége en cluster de dimension fractale proche de 2.

LES PERSPECTIVES de cette étude se déclinent en deux axes. Elles peuvent avoir pour objectif l'approfondissement de notre connaissance sur les mécanismes d'agrégation des asphaltènes, en passant par l'étude en solvant modèle qui permet de plus larges possibilités vis-à-vis des techniques de caractérisation existantes. Un deuxième axe peut considérer le déploiement d'une méthodologie similaire pour l'étude de bruts pétroliers d'origines diverses et de propriété de stabilité variable.

Dans le but de mieux définir les mécanismes d'agrégation, la détermination de la distribution de masse des clusters semble importante et réalisable. Ensuite, la caractérisation des groupements fonctionnels chimiques spécifiques et présents à la périphérie des clusters aiderait à la compréhension de l'origine de l'agrégation en clusters. Enfin, pour mieux appréhender l'organisation des molécules au sein des nanoagrégats, une forme de modélisation moléculaire devra être mise en œuvre en prenant en compte les caractéristiques géométriques et de composition du nanoagrégat sélectivement décrit au cours de ce travail, et en intégrant la présence d'hétéroéléments, entrant en jeu dans l'association des molécules. La difficulté de taille dans cette approche est de définir quelle molécule est la plus représentative d'une molécule d'asphaltènes.

Nous avons mis en avant tout au long de ce travail que la réduction de la polydispersité et de l'hétérogénéité chimique est un atout pour une interprétation plus aisée des résultats. Toute forme de fractionnement est à considérer avant d'entamer une caractérisation poussée. Les fractions obtenues, de propriétés différentes, peuvent permettre d'identifier leur rôle dans les mécanismes d'agrégation du mélange.

Nous nous sommes rapprochés des conditions de procédés, en développant des protocoles expérimentaux permettant l'analyse des résidus sous vide jusqu'à 240°C, température à laquelle nous avons mis en évidence des phénomènes perturbateurs à l'échelle microscopique. Pour étendre la gamme et atteindre les températures des procédés d'hydrotraitement (environ 400°C), il serait nécessaire de développer un environnement échantillon sous pression.

Les résultats quantitatifs obtenus sur les tailles, les masses, et leur évolution en fonction de la température peuvent être intégrés dans l'optimisation des caractéristiques des catalyseurs mis en œuvre au cours des procédés d'hydrotraitement de ces produits lourds.

D'une manière générale, le concept d'organisation structurale des asphaltènes mis en avant dans ces travaux offre un grand intérêt pour tous les modèles impliquant les propriétés des asphaltènes. On peut citer entre autres les modèles de stabilité des bruts, de floculation, et de stabilisation d'émulsions.

Annexes

Annexe A

Modélisation des spectres SAXS/SANS, section 5.3

Procédure de traitement de données SANS

La procédure de normalisation pour les spectres SANS est décrite section 3.2.5.2. Dans le cas de solutions concentrées (50 g/L), le bruit de fond incohérent est élevé. Pour le soustraire, nous avons estimé la contribution de l'incohérent provoqué par les protons de l'échantillon. D'abord, cette contribution est calculée par l'intermédiaire de la section de diffusion incohérente du proton et de la quantité totale d'atomes d'hydrogène de l'échantillon. Une valeur de $1,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ est obtenue pour 50 g/L d'asphaltènes C7 dans du toluène C_7D_8 . Il a été observé [26] que la valeur mesurée peut être deux fois supérieure à la valeur calculée. En conséquence, une deuxième méthode a été mise en œuvre, consistant à préparer et mesurer l'intensité diffusée d'un mélange de toluène deutéré et hydrogéné contenant la même quantité de protons que la solution d'asphaltènes (6%v de toluène H dans le mélange). Le spectre du mélange de solvants présente un plateau entre $3,7 \times 10^{-2}$ et $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à environ deux fois la valeur calculée. De ce fait, une valeur constante comprise entre $3,4 \times 10^{-2}$ et $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ a été soustraite des spectres de variation de contraste.

Facteur de structure : effet de r_0

Dans l'équation 3.42 du facteur de structure d'agrégats fractals, le paramètre r_0 n'a pas de signification directe, tout en étant relié à la dimension de la particule élémentaire constituant l'agrégat. Pour la modélisation des spectres SAXS/SANS de la section 5.3, r_0 constitue un paramètre d'ajustement.

Plusieurs valeurs de r_0 ont été testées et le paramètre de minimisation χ^2 a été comparé. Pour connaître quel ordre de grandeur choisir pour r_0 , ce paramètre a été rentré comme variable globale lors d'une optimisation de $N_P \langle P^2(q) \rangle S(q)$ sur deux spectres expérimentaux : SAXS et SANS 1D (spectres de la Figure 5.4). Les spectres de variation de contraste ont été écartés pour réduire le nombre de solutions possibles. $\langle P^2(q) \rangle$ est un facteur de forme de sphère cœur/couronne (Spherical Shell iii dans SASFIT) ou de cylindre cœur/couronne (CylShell1 dans SASFIT), avec $\beta = 1$. Les paramètres d'optimisation sont présentés dans le Tableau A.1.

Seule le résultat sur r_0 est considéré dans cette première partie de l'étude, le système n'étant pas assez contraint pour discuter les autres paramètres.

Connaissant l'ordre de grandeur de r_0 (autour de 16 \AA), ce paramètre a été raffiné en ajoutant les spectres de variation de contraste, obtenus à grandes valeurs de q . Cette fois-ci, ce sont les spectres $I(q)/S(q)$ aux 7 conditions de contraste qui ont été combinés et l'ajustement a été fait pour plusieurs

TABLEAU A.1 – Paramètres de la double optimisation des spectres SAXS/SANS pour connaître l'ordre de grandeur de r_0 .

		Unité	Catégorie	Sphère cœur/couronne		Cylindre cœur/couronne	
				SANS	SAXS	SANS	SAXS
	ϕ	—	Constante	$4,19 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$	$4,17 \times 10^{-3}$
$S(q)$	r_0	Å	Variable globale		15,1		16,5
	ξ	Å	Constante		40		40
	D	—	Constante		2,1		2,1
$F(q)$	R	Å	Variable globale		2,8		13,5
	σ	—	Variable globale		0,60		0,24
	ΔR	Å	Variable globale		12,9		14,7
	H	Å	Variable globale		—		6,0
$\Delta\rho$	ρ_C	10^{-6} Å^{-2}	Variable locale	-26,3	1,2	2,4	14,0
	ρ_S	10^{-6} Å^{-2}	Variable locale	-6,4	-12,8	2,0	8,7
	ρ_0	10^{-6} Å^{-2}	Constante	5,65	7,96	5,65	7,96
	χ^2	—	Constante		1658		224

valeurs de r_0 de manière systématique. r_0 a été varié entre 10 et 28 Å, renvoyant plusieurs fonctions $S(q)$. Le paramètre de minimisation χ^2 a été comparé.

Les résultats pour le facteur de forme cylindre cœur/couronne sont présentés Figure A.1. Le χ^2 minimum est atteint pour $r_0 = 18$ Å. Le graph montre de quel ordre les paramètres géométriques du nanoagrégat sont affectés. En augmentant r_0 , tous les paramètres augmentent, notamment la polydispersité du cœur, σ .

Cette procédure a été mise en œuvre pour le facteur de forme sphère cœur/couronne mais les résultats ne sont pas présentés ici. Des résultats similaires sont obtenus, avec une minimisation du χ^2 à $r_0 = 18$ Å également. Les valeurs de χ^2 sont nettement plus élevées cependant, comme on peut le voir dans le Tableau A.1.

Les paramètres retenus et discutés dans la section 5.3 du document principal sont ceux obtenus quand $r_0 = 18$ Å.

Approximation de découplage

Dans le cas de particules polydisperses et anisotropes, le facteur de forme effectif $S'(q)$ tient compte d'un facteur β , compris entre 0 et 1. On a $\beta = 1$ pour des particules monodisperses et centro-symétriques [67; 82]. Comme le précise l'équation 3.22, le calcul de $\beta(q)$ pour notre système fait de cylindres cœur/couronne polydisperses, avec une distribution sur le rayon du cœur de type log-normale, nécessite de calculer $\langle P(q) \rangle^2$ et $\langle P(q)^2 \rangle$ selon les expressions :

$$\langle P(q) \rangle^2 = \left[\int_0^\infty f_{ln}(R) \int_0^{\pi/2} P(q, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha dR \right]^2 \quad (\text{A.1})$$

$$\langle P^2(q) \rangle = \int_0^\infty f_{ln}(R) \int_0^{\pi/2} [P(q, R, \alpha)]^2 \sin \alpha d\alpha dR \quad (\text{A.2})$$

$P(q)$, le facteur de forme d'une particule cœur/couronne est :

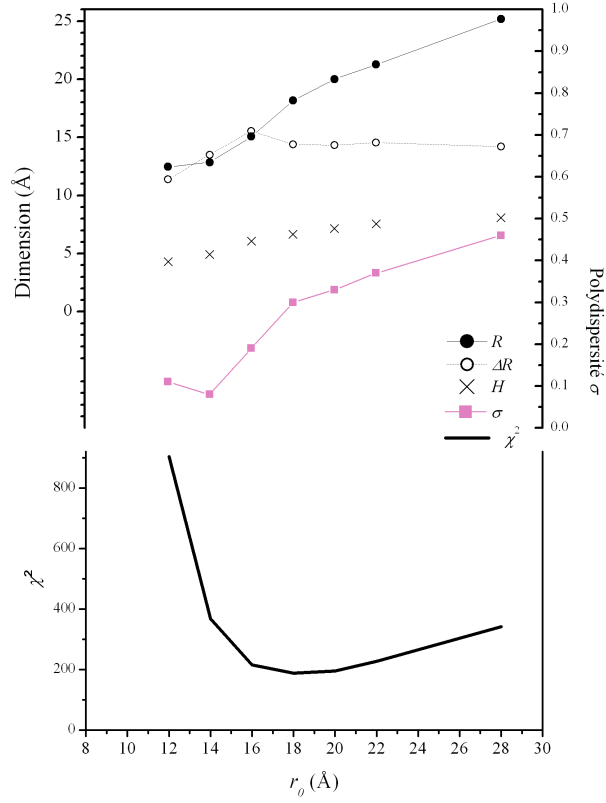


FIGURE A.1 – Effet du paramètre r_0 entrant dans la fonction $S(q)$ sur les résultats des ajustements multiples obtenus dans le cas d'un facteur de forme de cylindre cœur/couronne (cf. section 5.3).

$$P(q) = (\rho_S - \rho_0)v(R + \Delta R)F(q, R + \Delta R) + (\rho_C - \rho_S)v(R)F(q, R) \quad (\text{A.3})$$

où $F(q)$, le facteur de forme d'un cylindre est défini comme :

$$F(q) = \frac{(\sin(qH \cos \alpha))/2}{(qH \cos \alpha)/2} \times \frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \quad (\text{A.4})$$

et le volume d'un cylindre de rayon R est :

$$V(R) = \pi R^2 H \quad (\text{A.5})$$

Enfin, la fonction de distribution log-normale en nombre est représentée par $f_{ln}(R)$.

Le résultat final de $\beta(q)$ pour les paramètres du modèle (Tableau 5.3) est illustré Figure A.2a. La valeur de β permet de discuter de la validité de la factorisation de $\langle P^2(q) \rangle$ et $S(q)$, c'est-à-dire de l'effet de l'anisotropie et de la polydispersité des particules. Dans la partie petits q , où $S(q)$ est dominant, $\beta(q)$ atteint un plateau à 0,94 et 0,83 respectivement pour les neutrons et les rayons X. $S'(q)$ est donc plus faible que $S(q)$ de 6% et 19%, visible Figure A.2b, ce qui signifie que les spectres ajustés, $I(q)/S(q)$ sont sous-estimés de 6% et 19% dans la partie petits q ($q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) (illustré Figure A.3a et A.3b). Pour $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta(q)$ chute drastiquement. Mais dans cette zone du spectre, $S(q)$ tend vers 1, c'est le facteur de forme des particules qui domine.

En guise de conclusion, la discussion autour des limites du modèle est présentée dans la section 5.3.4 du document principal.

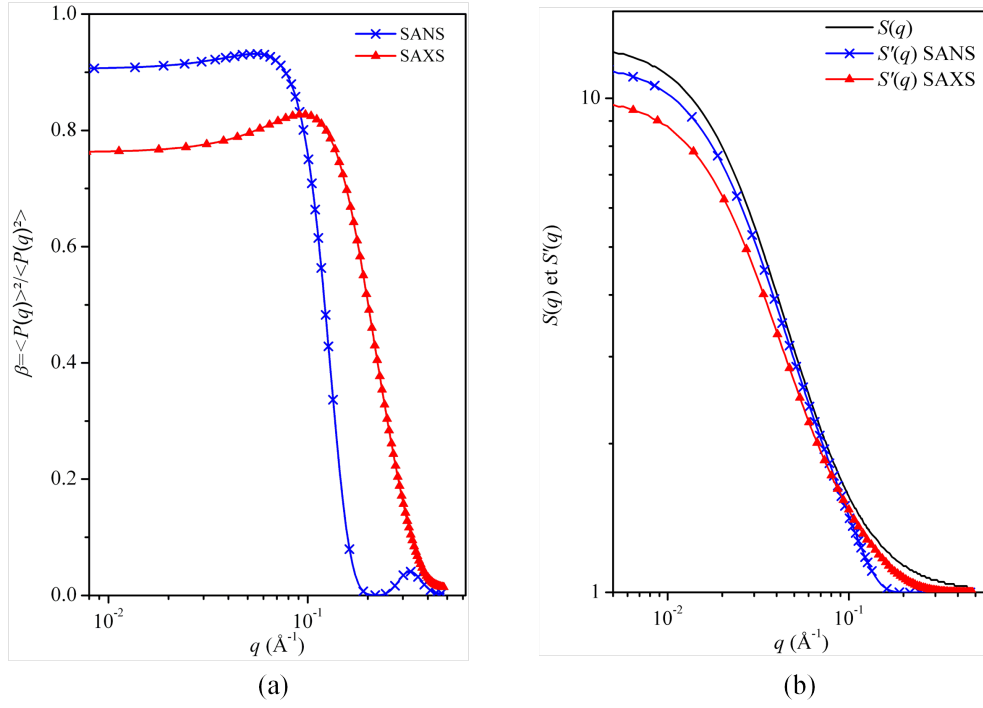


FIGURE A.2 – (a) $\beta(q)$ calculé pour le cylindre cœur/couronne, appliqué aux résultats issus des expériences SAXS et SANS. (b) $S(q)$ comparé à $S'(q)$, prenant en compte le rapport β (cf. Figure A.2) pour les données SAXS et SANS.

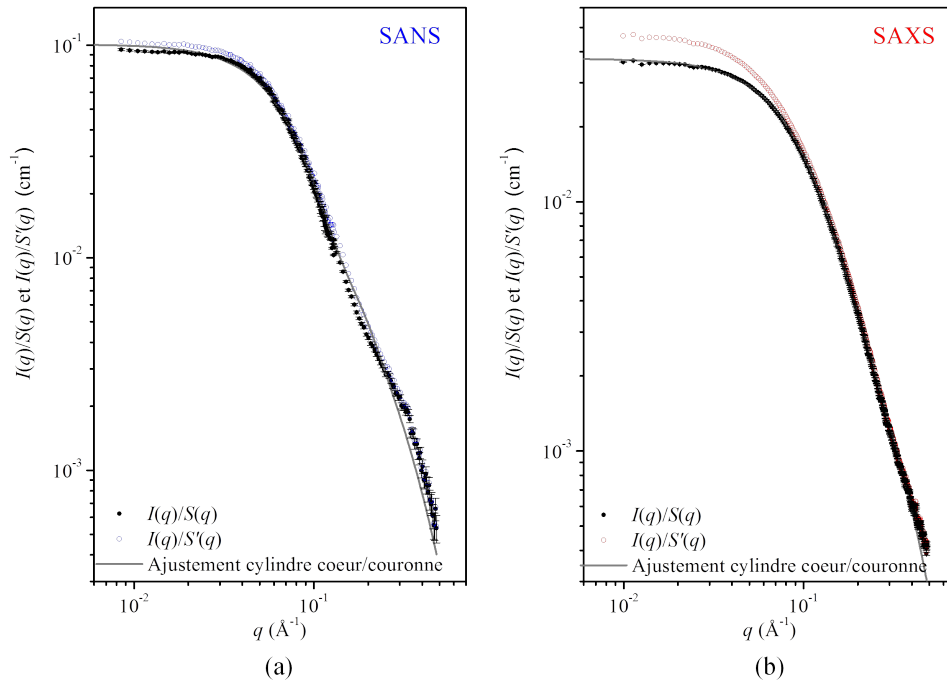


FIGURE A.3 – $I(q)/S(q)$ comparé à $I(q)/S'(q)$ pour (a) SANS et (b) SAXS. Les lignes représentent l'ajustement au facteur de forme d'un cylindre cœur/couronne selon la procédure d'ajustement multiple (cf. section 5.3).

Annexe B

La centrifugation

Rappels théoriques Dans une expérience de centrifugation, une rotation ω est appliquée à un échantillon autour d'un axe. L'accélération γ imposée à une particule à une distance x du centre de rotation est $\gamma = \omega^2 x$. Au cours de la rotation, la particule de masse M en suspension dans le solvant à une distance x du centre de rotation est soumise à [119] :

1. f_γ , la force d'accélération, $f_\gamma = M\omega^2 x$,
2. f_A , la poussée d'Archimède, $f_A = -M\omega^2 x \frac{d_0}{d}$, d étant la masse volumique de la particule et d_0 celle du solvant,
3. f_S , la force de friction du solvant. Pour une particule sphérique non solvatée, $f_S = -6\pi\eta R_H v$, η étant la viscosité du solvant, v étant la vitesse de la particule par rapport au solvant et R_H son rayon hydrodynamique.

Ces trois forces se compensent, on obtient donc la relation suivante :

$$V(d - d_0)\omega^2 x = 6\pi\eta R_H \frac{dx}{dt} \quad (\text{B.1})$$

ce qui s'écrit, pour une particule sphérique :

$$dt = \frac{9}{2\omega^2 R_H^2} \frac{\eta}{d - d_0} \frac{dx}{x} \quad (\text{B.2})$$

En intégrant entre la position initiale de la particule $x(0)$ et sa position à un temps t , $x(t)$, on calcule le rayon hydrodynamique de la particule :

$$R_H(t) = \sqrt{\frac{9}{2t\omega^2} \frac{\eta}{d - d_0} \ln \left(\frac{x(t)}{x(0)} \right)} \quad (\text{B.3})$$

Dans le cas d'agrégats solvatés, il faut considérer la masse volumique et la masse de l'agrégat contenant son solvant. Pickels [119], en reprenant le travail de Svedberg, discute cet effet de solvation. Il indique que mathématiquement, l'effet de solvation n'a pas d'impact majeur sur les calculs de masse.

Annexe C

Motifs structuraux par ^{13}C RMN

Cette technique permet de déterminer les paramètres structuraux de la structure hydrocarbonée, illustrés Figure C.1 [92] :

- Quantification des atomes de carbone aromatique (C_{aro}) et aliphatique (C_{ali}) et du ratio $C_{\text{ali}}/C_{\text{aro}}$
- C_{aro} : quantification des CH, C quaternaires substitués (C_{qsubs}) et C quaternaires condensés (C_{qcond}), du ratio C/H_{aro}
- C_{ali} : quantification des C_{q} , CH, CH_2 et CH_3 , du ratio C/H_{ali}

Pour le protocole expérimental, le lecteur pourra se référer à la thèse de J. Marques [92].

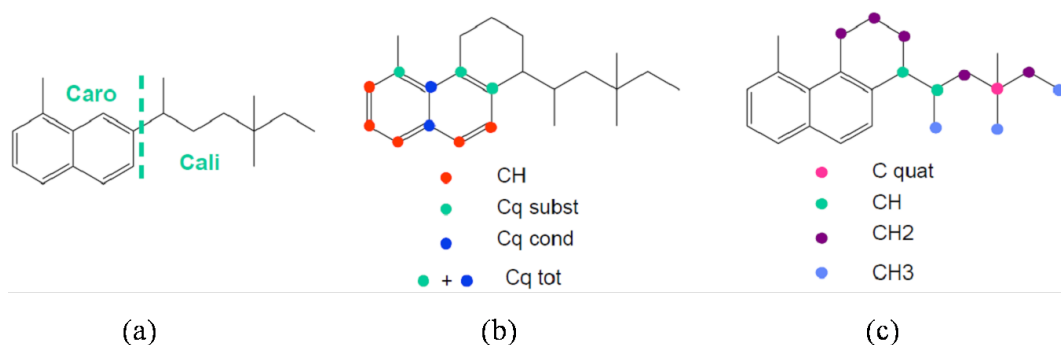


FIGURE C.1 – Représentation des différents types de carbone déterminés par la méthode des motifs structuraux en ^{13}C RMN avec (a) les C_{aro} et C_{ali} , (b) les différents types de C_{aro} , et (c) les différents types de C_{ali} [99].

TABEAU C.1 – Paramètres structuraux des asphaltènes des fractions centrifugées décrites dans la section 5.8, déterminés par ^{13}C RMN.

			F2	F3	F4	F5	F6	F7
Par rapport à C_{aro}	C_{aro}	%m	50 \pm 2	55 \pm 2	53 \pm 2	54 \pm 2	54 \pm 2	56 \pm 2
	C_{ali}	%m	50 \pm 2	45 \pm 2	48 \pm 2	46 \pm 2	46 \pm 2	44 \pm 2
	C_{qsubs}	%m	37 \pm 2	36 \pm 2	40 \pm 2	45 \pm 2	45 \pm 2	39 \pm 2
	C_{qcond}	%m	47 \pm 2	48 \pm 2	43 \pm 2	50 \pm 2	51 \pm 2	40 \pm 2
Par rapport à C_{ali}	C/H_{aro}		6	6	6	18	25	5
	CH	%m	7 \pm 3	7 \pm 3	15 \pm 3	12 \pm 3	7 \pm 3	10 \pm 3
	CH_2	%m	78 \pm 3	88 \pm 3	73 \pm 3	76 \pm 3	84 \pm 3	76 \pm 3
	CH_3	%m	15 \pm 3	5 \pm 3	11 \pm 3	13 \pm 3	9 \pm 3	14 \pm 3
	C/H_{ali}		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Annexe D

Mise en évidence des paraffines dans le RSV

Température de cristallisation La présence de paraffines ainsi que leur température de cristallisation ont été mises en évidence pour le résidu sous vide Safaniya par microscopie optique en lumière polarisée. Un film de résidu sous vide est chauffé jusqu'à 120 °C puis est refroidi à 0,05 °C/min de 120 à 21 °C. Plusieurs clichés ont été pris aux températures d'intérêt et sont illustrés Figure D.1. Ils montrent qu'à 49 °C il n'y a pas de cristaux, à 48 °C des petits cristaux apparaissent, et à 21 °C le RSV est chargé de cristaux.

La température de cristallisation des paraffines dans le RSV Safaniya se situe entre 48 et 49 °C, ce qui est en accord avec les observations WAXS et USAXS à 25 °C et 80 °C (voir sections 6.7.1.2 et 6.7.1).



FIGURE D.1 – *Clichés de microscopie optique en lumière polarisée du résidu sous vide lors d'un refroidissement à 0,05 °C/min entre 120 et 21 °C.*

Annexe E

Teneur en AC5 *vs.* teneur en AC7

La Figure E.1a présente la teneur en AC5 en fonction de la teneur en AC7 du RSV. Le schéma de la Figure E.1b regroupe ces informations à l'échelle en mettant en valeur une fraction des résines qui fera partie de la famille des asphaltènes dans le cas de la séparation au pentane. Inversement, une partie des asphaltènes fera partie de la famille des résines dans le cas d'une séparation à l'heptane. Pour le RSV Safaniya, cette fraction intermédiaire constitue environ 10 % du RSV.

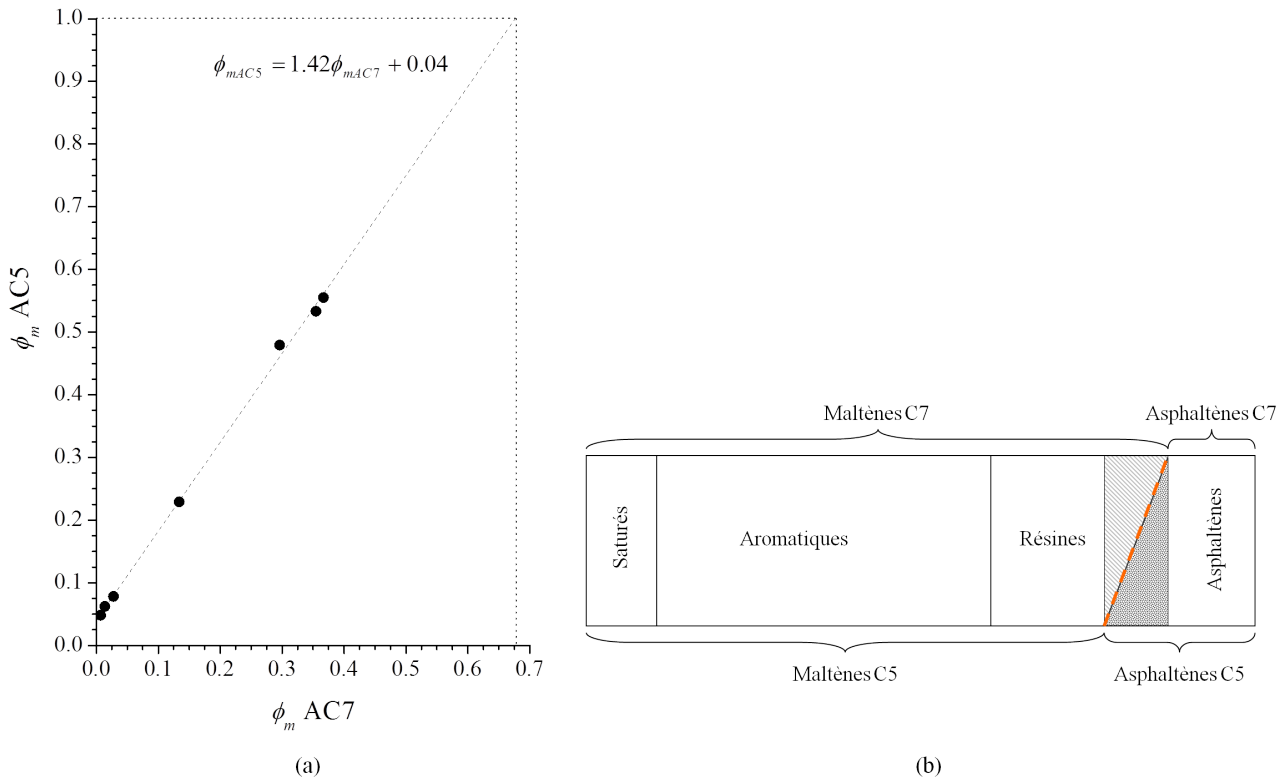


FIGURE E.1 – (a) Fraction massique d'asphaltènes C5 en fonction de la fraction massique d'asphaltènes C7 dans le RSV Safaniya. (b) Schéma de la séparation SARA du RSV Safaniya et proportion de chaque famille en fonction de l'alcane de précipitation des asphaltènes.

Annexe F

Profil de viscosité du RSV sans hypothèse de forme

Les profils de viscosité du RSV à différentes températures ont été traités dans le document principal (section 6.4) par l'intermédiaire des modèles de Pal-Rhodes et de Krieger-Dougherty, en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. Dans le but d'évaluer un écart à cette sphéricité, un facteur de forme ν est introduit dans l'équation 3.54 à la place de 2,5. ν a été déterminé comme la valeur donnant la meilleure relation linéaire de la représentation de l'équation 3.54. K est calculé comme la pente du tracé de $\eta_r^{1/\nu}$ en fonction de ϕ . Le Tableau F.1 reporte les valeurs de ν en fonction de la température. ν est compris entre 2,9 et 4,6 sans réelle tendance avec la température. Ces valeurs ne sont pas très éloignées du facteur de forme des sphères, 2,5, ce qui signifie que l'hypothèse de sphère n'est pas absurde.

La prise en compte de ce nouveau facteur de forme nous amène à calculer les constantes de solvation K correspondantes. Des résultats similaires à ceux présentés dans le document principal (section 6.4) sont obtenus. Les viscosités intrinsèques corrigées sont calculées selon $[\eta] = K\nu$.

TABLEAU F.1 – Coefficient de solvation K , fraction volumique maximale ϕ_{max} , facteur de forme ν et viscosité intrinsèque $[\eta]$ des asphaltènes en fonction de la température sans l'hypothèse de particules sphériques. * Calculé à partir de Barré et col. [20].

T (°C)	K	ϕ_{max}	ν	$[\eta]$
25*	3,4	0,29	2,9	9,7
80	2,7	0,36	3,6	9,7
100	2,5	0,39	3,4	8,6
130	2,2	0,46	3,4	7,4
170	1,4	0,70	4,6	6,6
200	1,3	0,79	4,5	5,7
240	1,4	0,71	3,3	4,7

Références bibliographiques

- [1] A. ABUDU AND L. GOUAL, *Adsorption of Crude Oil on Surfaces Using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) under Flow Conditions*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1237–1248.
- [2] S. ACEVEDO, A. CASTRO, E. VASQUEZ, F. MARCANO, AND M. A. RANAUDO, *Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 5921–5933.
- [3] S. ACEVEDO, O. ESCOBAR, L. ECHEVARRIA, L. GUTIERREZ, AND B. MENDEZ, *Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility*, Energy & Fuels, 18 (2004), pp. 305–311.
- [4] S. ACEVEDO, L. GUTIERREZ, G. NEGRIN, J. PEREIRA, B. MENDEZ, F. DELOLME, G. DES-SALCES, AND D. BROSETA, *Molecular weight of petroleum asphaltenes : A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry*, Energy & Fuels, 19 (2005), pp. 1548–1560.
- [5] S. ACEVEDO, B. MENDEZ, A. ROJAS, I. LAYRISSE, AND H. RIVAS, *Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin*, Fuel, 64 (1985), pp. 1741–1747.
- [6] P. ADAMS, H. KATZMAN, G. RELICK, AND G. STUPIAN, *Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel*, Carbon, 36 (1998), pp. 233–245.
- [7] M. AGRAWALA AND H. YARRANTON, *An asphaltene association model analogous to linear polymerization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 40 (2001), pp. 4664–4672.
- [8] H. ALBOUDWAREJ, J. BECK, W. SVRCEK, H. YARRANTON, AND K. AKBARZADEH, *Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques*, Energy & Fuels, 16 (2002), pp. 462–469.
- [9] J. ANCHEYTA, G. CENTENO, F. TREJO, G. MARROQUIN, J. GARCIA, E. TENORIO, AND A. TORRES, *Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents*, Energy & Fuels, 16 (2002), pp. 1121–1127.
- [10] S. ANDERSEN, *Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes*, Energy & Fuels, 13 (1999), pp. 315–322.
- [11] S. ANDERSEN, J. JENSEN, AND J. SPEIGHT, *X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes*, Energy & Fuels, 19 (2005), pp. 2371–2377.
- [12] S. ANDERSEN AND J. SPEIGHT, *Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 22 (1999), pp. 53–66.
- [13] ———, *Petroleum resins : Separation, character, and role in petroleum*, Petroleum Science and Technology, 19 (2001), pp. 1–34.
- [14] G. ANDREATTA, C. GONCALVES, G. BUFFIN, N. BOSTROM, C. QUINTELLA, F. ARTEAGALARIOS, E. PEREZ, AND O. MULLINS, *Nanoaggregates and structure-function relations in asphaltenes*, Energy & Fuels, 19 (2005), pp. 1282–1289.
- [15] L. ARLETH, D. POSSELT, D. GAZEAU, C. LARPENT, T. ZEMB, K. MORTENSEN, AND J. PEDERSEN, *Small-angle scattering study of TAC8 : A surfactant with cation complexing potential*, Langmuir, 13 (1997), pp. 1887–1896.

- [16] AUBARD, J AND LEVOIR, P AND DENIS, A AND CLAVERIE, P, *Direct Analysis of Chemical Relaxation Signals by a Method Based on the Combination of Laplace Transform and Pade Approximants*, Computers & Chemistry, 11 (1987), pp. 163–178.
- [17] C. BARDON, L. BARRE, D. ESPINAT, V. GUILLE, M. LI, J. LAMBARD, J. RAVEY, E. ROSENBERG, AND T. ZEMB, *The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins*, Fuel Science & Technology International, 14 (1996), pp. 203–242.
- [18] H. BARNES, *A handbook of elementary rheology*, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [19] L. BARRE, J. JESTIN, A. MORISSET, T. PALERMO, AND S. SIMON, *Relation between Nanoscale Structure of Asphaltene Aggregates and their Macroscopic Solution Properties*, Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 64 (2009), pp. 617–628.
- [20] L. BARRE, S. SIMON, AND T. PALERMO, *Solution properties of asphaltenes*, Langmuir, 24 (2008), pp. 3709–3717.
- [21] A. F. M. BARTON, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press, 1991.
- [22] S. S. BETANCOURT, G. T. VENTURA, A. E. POMERANTZ, O. VILORIA, F. X. DUBOST, J. ZUO, G. MONSON, D. BUSTAMANTE, J. M. PURCELL, R. K. NELSON, R. P. RODGERS, C. M. REDDY, A. G. MARSHALL, AND O. C. MULLINS, *Nanoaggregates of Asphaltenes in a Reservoir Crude Oil and Reservoir Connectivity*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1178–1188.
- [23] E. S. BOEK, D. S. YAKOVLEV, AND T. F. HEADEN, *Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1209–1219.
- [24] D. BORTON, II, D. S. PINKSTON, M. R. HURT, X. TAN, K. AZYAT, A. SCHERER, R. TYKOWSKI, M. GRAY, K. QIAN, AND H. I. KENTTAEMAA, *Molecular Structures of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectrometry*, Energy Fuels, 24 (2010), pp. 5548–5559.
- [25] Y. BOUHADDA, D. BENDEDOUCH, E. SHEU, AND A. KRALLAFA, *Some preliminary results on a physico-chemical characterization of a hassi messaoud petroleum asphaltene*, Energy & Fuels, 14 (2000), pp. 845–853.
- [26] A. BRÛLET, D. LAIREZ, A. LAPP, AND J.-P. COTTON, *Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering*, Journal of Applied Crystallography, 40 (2007), pp. 165–177.
- [27] J. BRUNNERPOPELA AND O. GLATTER, *Small-angle scattering of interacting particles .1. Basic principles of a global evaluation technique*, Journal of Applied Crystallography, 30 (1997), pp. 431–442.
- [28] J. BUCKLEY, G. HIRASAKI, Y. LIU, S. VON DRASEK, J. WANG, AND B. GIL, *Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils*, Petroleum Science and Technology, 16 (1998), pp. 251–285.
- [29] E. BUENROSTRO-GONZALEZ, H. GROENZIN, C. LIRA-GALEANA, AND O. MULLINS, *The overriding chemical principles that define asphaltenes*, Energy & Fuels, 15 (2001), pp. 972–978.
- [30] W. BURCHARD, *Solution properties of branched macromolecules*, in Branched Polymers II, vol. 143 of Advances in Polymer Science, Springer Berlin, 1999, pp. 113–194.
- [31] Y. BURYA, I. YUDIN, V. DECHABO, AND M. ANISIMOV, *Colloidal properties of crude oils studied by dynamic light-scattering*, International Journal of Thermophysics, 22 (2001), pp. 1397–1410.

- [32] Y. BURYA, I. YUDIN, V. DECHABO, V. KOSOV, AND M. ANISIMOV, *Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation*, Applied Optics, 40 (2001), pp. 4028–4035.
- [33] B. CABANE, *Focussing on large scales. Growth : a brief guide for the use of scattering techniques. Vol. 4*, in Neutron, x-ray and light scattering : introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems, P. Lindner and T. Zemb, eds., North-Holland, 1991, pp. 247–257.
- [34] C. CAMETTI, P. CODASTEFANO, AND P. TARTAGLIA, *Aggregation kinetics in model colloidal systems : A light scattering study*, Journal of Colloid and Interface Science, 131 (1989), pp. 409 – 422.
- [35] L. CARBOGNANI AND E. ROGEL, *Solid petroleum asphaltenes seem surrounded by alkyl layers*, Petroleum Science and Technology, 21 (2003), pp. 537–556.
- [36] R. R. CHIANELLI, M. SIADATI, A. MEHTA, J. POPLE, L. C. ORTEGA, AND L. Y. CHIANG, *Self-assembly of asphaltene aggregates : Synchrotron, simulation and chemical modeling techniques applied to problems in the structure and reactivity of asphaltenes*, in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 375–400.
- [37] L. W. CORBETT, *Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization*, Analytical Chemistry, 41 (1969), pp. 576–579.
- [38] C. COUSTET PIERRE, *Caractérisation du comportement rhéologique des bruts lourds en vue de l’optimisation de leur transport*, PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, France, 2003.
- [39] M. DAAOU, D. BENDEDOUCH, Y. BOUHADDA, L. VERNEX-LOSET, A. MODARESSI, AND M. ROGALSKI, *Explaining the flocculation of hassi messaoud asphaltenes in terms of structural characteristics of monomers and aggregates*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 5556–5563.
- [40] G. P. DECHAINED AND M. R. GRAY, *Membrane Diffusion Measurements Do Not Detect Exchange between Asphaltene Aggregates and Solution Phase*, Energy & Fuels, 25 (2011), pp. 509–523.
- [41] DIAT, O AND BOSECKE, P AND FERRERO, C AND FREUND, AK AND LAMBARD, J AND HEINTZMANN, R, *Ultra-Small-Angle X-ray-Scattering with a Bonse-Hart Camera on the High Brilliance Beamline at the ESRF*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 356 (1995), pp. 566–572.
- [42] E. DURAND, M. CLEMANCEY, J.-M. LANCELIN, J. VERSTRAETE, D. ESPINAT, AND A.-A. QUOINEAUD, *Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 1051–1062.
- [43] E. DURAND, M. CLEMANCEY, J.-M. LANCELIN, J. J. VERSTRAETE, D. ESPINAT, AND A.-A. QUOINEAUD, *Impact of chemical environment on asphaltenes stability by 1H-DOSY NMR*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 238 (2009).
- [44] D. ESPINAT, *Application of Light, X-ray and Neutron Diffusion Techniques to the Study of Colloidal Systems. 1. Theoretical Description of 3 Techniques*, Revue d’IFP Energies nouvelles, 45 (1990), pp. 775–820.
- [45] D. ESPINAT, D. FENISTEIN, L. BARRE, D. FROT, AND Y. BRIOLANT, *Effects of temperature and pressure on asphaltenes agglomeration in toluene. a light, x-ray, and neutron scattering investigation*, Energy & Fuels, 18 (2004), pp. 1243–1249.
- [46] D. ESPINAT, E. ROSENBERG, M. SCARSELLA, L. BARRE, D. FENISTEIN, AND D. BROSETA, *Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions and heavy crudes*, in Structures and Dynamics of Asphaltenes, O. C. Mullins and E. Y. Sheu, eds., Plenum Press, New-York, 1998, pp. 145–201.

- [47] A. FAVRE, PhD thesis, Université Paris VI, France, 1984.
- [48] D. FENISTEIN, *Structure colloïdale des produits pétroliers lourds*, PhD thesis, Université Paris VI, France, 1998.
- [49] D. FENISTEIN AND L. BARRE, *Experimental measurement of the mass distribution of petroleum asphaltene aggregates using ultracentrifugation and small-angle x-ray scattering*, *Fuel*, 80 (2001), pp. 283–287.
- [50] D. FENISTEIN, L. BARRE, D. BROSETA, D. ESPINAT, A. LIVET, J. ROUX, AND M. SCARSELLA, *Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene/heptane solvents*, *Langmuir*, 14 (1998), pp. 1013–1020.
- [51] D. E. FREED, N. V. LISITZA, P. N. SEN, AND Y.-Q. SONG, *Molecular composition and dynamics of oils from diffusion measurements*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 279–299.
- [52] P. GATEAU, I. HENAUT, L. BARRE, AND J. ARGILLIER, *Heavy oil dilution*, *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, 59 (2004), pp. 503–509.
- [53] K. GAWRYS, G. BLANKENSHIP, AND P. KILPATRICK, *Solvent entrainment in and flocculation of asphaltenic aggregates probed by small-angle neutron scattering*, *Langmuir*, 22 (2006), pp. 4487–4497.
- [54] K. GAWRYS AND P. KILPATRICK, *Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005), pp. 325–334.
- [55] S. GONCALVES, J. CASTILLO, A. FERNANDEZ, AND J. HUNG, *Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions*, *Fuel*, 83 (2004), pp. 1823–1828.
- [56] L. GOUAL, *Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency*, *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 2090–2094.
- [57] L. GOUAL AND A. FIROOZABADI, *Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids*, *AIChE Journal*, 48 (2002), pp. 2646–2663.
- [58] L. GOUAL, M. SEDGHI, H. ZENG, F. MOSTOWFI, R. MCFARLANE, AND O. C. MULLINS, *On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by dc-conductivity and centrifugation*, *Fuel*, 90 (2011), pp. 2480 – 2490.
- [59] M. R. GRAY, R. R. TYKWINSKI, J. M. STRYKER, AND X. TAN, *Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes*, *Energy & Fuels*, 25 (2011), pp. 3125–3134.
- [60] I. GRILLO, *SANS and Applications in Soft Condensed Matter*, in *Soft Matter Characterization*, R. Borsali, R. ; Pecora, ed., Springer, 2008, ch. 13, pp. 723–782.
- [61] H. GROENZIN AND O. MULLINS, *Asphaltene molecular size and structure*, *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999), pp. 11237–11245.
- [62] ———, *Molecular size and structure of asphaltenes from various sources*, *Energy & Fuels*, 14 (2000), pp. 677–684.
- [63] H. GROENZIN AND O. C. MULLINS, *Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 17–62.
- [64] L. GUTIERREZ, M. RANAUDO, B. MENDEZ, AND S. ACEVEDO, *Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids*, *Energy & Fuels*, 15 (2001), pp. 624–628.

- [65] A. GUZMAN, A. BUENO, AND L. CARBOGNANI, *Molecular Weight Determination of Asphaltenes from Colombian Crudes by Size Exclusion Chromatography (SEC) and Vapor Pressure Osmometry (VPO)*, Petroleum Science and Technology, 27 (2009), pp. 801–816.
- [66] M. D. A. HASAN AND J. M. SHAW, *Rheology of reconstituted crude oils : Artifacts and asphaltenes*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 6417–6427.
- [67] J. HAYTER AND J. PENFOLD, *Determination of Micelle Structure and Charge by Neutron Small-Angle Scattering*, Colloid and Polymer Science, 261 (1983), pp. 1022–1030.
- [68] T. F. HEADEN, E. S. BOEK, AND N. T. SKIPPER, *Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1220–1229.
- [69] T. F. HEADEN, E. S. BOEK, J. STELLBRINK, AND U. M. SCHEVEN, *Small Angle Neutron Scattering (SANS and V-SANS) Study of Asphaltene Aggregates in Crude Oil*, Langmuir, 25 (2009), pp. 422–428.
- [70] I. HÉNAUT, L. BARRÉ, J.-F. ARGILLIER, F. BRUCY, AND R. BOUCHARD, *Rheological and structural properties of heavy crude oils in relation with their asphaltenes content*, SPE, 65020 (2001), pp. 1–6.
- [71] J. H. HILDEBRAND AND R. L. SCOTT, *The solubility of nonelectrolytes*, New York : Dover Publications, 1964.
- [72] B. HO AND D. BRIGGS, *Small-Angle X-ray-Scattering from Coal-Derived Liquids*, Colloids and Surfaces, 4 (1982), pp. 285–303.
- [73] K. INDO, J. RATULOWSKI, B. DINDORUK, J. GAO, J. ZUO, AND O. C. MULLINS, *Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 4460–4469.
- [74] J. N. ISRAELACHVILI, *Part 2 : The forces between particles and surfaces*, in Intermolecular and surface forces, Academic Press : London, New York, 1991.
- [75] D. M. JEWELL, E. W. ALBAUGH, B. E. DAVIS, AND R. G. RUBERTO, *Integration of chromatographic and spectroscopic techniques for the characterization of residual oils*, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 13 (1974), pp. 278–282.
- [76] J. JOVER, *Coarse grained models for the simulation of complex fluids*, PhD thesis, Imperial College London, 2010.
- [77] K. KHULBE, R. MANN, B. LU, G. LAMARCHE, AND A. LAMARCHE, *Effects of Solvents on Free-Radicals of Bitumen and Asphaltenes*, Fuel Processing Technology, 32 (1992), pp. 133–141.
- [78] D. S. KHVOSTICHENKO AND S. I. ANDERSEN, *Interactions between asphaltenes and water in solutions in toluene*, Energy Fuels, 22 (2008), pp. 3096–3103.
- [79] K. KIM, P. TARAKESHWAR, AND J. LEE, *Molecular clusters of pi-systems : Theoretical studies of structures, spectra, and origin of interaction energies*, Chemical Reviews, 100 (2000), pp. 4145–4185.
- [80] J. KOHLBRECHER AND I. BRESSLER, *SASfit customized version of version 0.93.2* <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>.
- [81] J. KOOTS AND J. SPEIGHT, *Relation of petroleum resins to asphaltenes*, Fuel, 54 (1975), pp. 179–184.
- [82] M. KOTLARCHYK AND S. CHEN, *Analysis of small-angle neutron-scattering spectra from poly-disperse interacting colloids*, Journal of Chemical Physics, 79 (1983), pp. 2461–2469.

- [83] I. M. KRIEGER, *Rheology of monodisperse latices*, Advances in Colloid and Interface Science, 3 (1972), pp. 111 – 136.
- [84] D. LAIREZ AND J. PELTA, *Diffusion de neutrons aux petits angles : application à l'étude des macromolécules biologiques en solution*, Journal de Physique IV Proceedings, 130 (2004), pp. 39–62.
- [85] K. J. LEONTARITIS AND G. MANSOORI, *Fast crude-oil heavy-component characterization using combination of ASTM, HPLC, and GPC methods*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2 (1989), pp. 1 – 12.
- [86] D. LESUEUR, *La rhéologie des bitumes : Principes et modification*, Rhéologie, 2 (2002), pp. 1–30.
- [87] D. LESUEUR, *The colloidal structure of bitumen : Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*, Advances in Colloid and Interface Science, 145 (2009), pp. 42–82.
- [88] N. V. LISITZA, D. E. FREED, P. N. SEN, AND Y.-Q. SONG, *Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1189–1193.
- [89] P. LUO AND Y. GU, *Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures*, Fuel, 86 (2007), pp. 1069–1078.
- [90] A. MACCHIONI, G. CIANCALEONI, C. ZUCCACCIA, AND D. ZUCCACCIA, *Determining accurate molecular sizes in solution through nmr diffusion spectroscopy*, Chemical Society Reviews, 37 (2008), pp. 479–489.
- [91] C. MACK, *Colloid chemistry of asphalts*, The Journal of Physical Chemistry, 36 (1931), pp. 2901–2914.
- [92] J. MARQUES, *Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement de résidus en lit fixe*, PhD thesis, Université de Poitiers, France, 2008.
- [93] J. MARQUES, I. MERDRIGNAC, A. BAUDOT, L. BARRE, D. GUILLAUME, D. ESPINAT, AND S. BRUNET, *Asphaltenes size polydispersity reduction by nano- and ultrafiltration separation methods - comparison with the flocculation method*, Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 63 (2008), pp. 139–149.
- [94] P. MARUSKA AND B. M. RAO, *The role of polar species in the aggregation of asphaltenes*, Fuel Science and Technology International, 5 (1987), pp. 119–168.
- [95] T. MASON AND M. LIN, *Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils*, Physical Review E, 67 (2003).
- [96] J. MAXWELL, *A Treatise on Electricity & Magnetism Vol. 2*, New York : Dover, 1954.
- [97] N. MAZER, G. BENEDEK, AND M. CAREY, *Quasi-elastic light-scattering-studies of aqueous biliary lipid systems - mixed micelle formation in bile-salt lecithin solutions*, Biochemistry, 19 (1980), pp. 601–615.
- [98] I. MERDRIGNAC AND D. ESPINAT, *Physicochemical characterization of petroleum fractions : the state of the art*, Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 62 (2007), pp. 7–32.
- [99] I. MERDRIGNAC, M. TAYAKOUT-FAYOLLE, AND I. GUIBARD, *Relation structure- réactivité des charges en lit fixe. Prédiction de la réactivité à partir de paramètres analytiques clefs*, Rapport interne IFP Energies nouvelles, 60632 (2008).
- [100] I. MERDRIGNAC, C. TRUCHY, E. ROBERT, I. GUIBARD, AND S. KRESSMANN, *Size exclusion chromatography : Characterization of heavy petroleum residues. application to resid desulfurization process*, Petroleum Science and Technology, 22 (2004), pp. 1003–1022.

- [101] S. MITRA-KIRTLEY, O. MULLINS, J. VANELP, S. GEORGE, J. CHEN, AND S. CRAMER, *Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using xanes spectroscopy*, Journal of the American Chemical Society, 115 (1993), pp. 252–258.
- [102] J. MORGADO, M. A. AQUINO-OLIVOS, R. MARTINEZ-HERNANDEZ, J. P. E. GROLIER, AND J. M. DEL RIO, *Thermodynamics of Interactions at Infinite Dilution between Asphaltenes and a Surfactant or Crude Oil Resins*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 2581–2591.
- [103] S. MOSCHOPEDIS, J. FRYER, AND J. SPEIGHT, *Investigation of asphaltene molecular-weights*, Fuel, 55 (1976), pp. 227–232.
- [104] F. MOSTOWFI, K. INDO, O. C. MULLINS, AND R. MCFARLANE, *Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 1194–1200.
- [105] O. C. MULLINS, *Petroleomics and structure-function relations of crude oils and asphaltenes*, in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 1–16.
- [106] ———, *The Modified Yen Model*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 2179–2207.
- [107] O. C. MULLINS, B. MARTINEZ-HAYA, AND A. G. MARSHALL, *Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti*, Energy & Fuels, 22 (2008), pp. 1765–1773.
- [108] J. MURGICH, *Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins*, Petroleum Science and Technology, 20 (2002), pp. 983–997.
- [109] ———, *Molecular simulation and the aggregation of the heavy fractions in crude oils*, Molecular Simulation, 29 (2003), pp. 451–461.
- [110] J. MURGICH, J. ABANERO, AND O. STRAUSZ, *Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand*, Energy & Fuels, 13 (1999), pp. 278–286.
- [111] J. MURGICH, J. RODRIGUEZ, AND Y. ARAY, *Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins*, Energy & Fuels, 10 (1996), pp. 68–76.
- [112] F. NALLET, *Introduction à la diffusion aux petits angles*, JDN, 11 (2010), pp. 17–42.
- [113] F. NELLENSTEYN, *The colloidal structure of bitumen*, in The Science of Petroleum, Oxford University Press : London, 1938, p. 2760.
- [114] J. PACHECO-SANCHEZ, I. ZARAGOZA, AND J. MARTINEZ-MAGADAN, *Asphaltene aggregation under vacuum at different temperatures by molecular dynamics*, Energy & Fuels, 17 (2003), pp. 1346–1355.
- [115] R. PAL AND E. RHODES, *Viscosity concentration relationships for emulsions*, Journal of Rheology, 33 (1989), pp. 1021–1045.
- [116] J. PEDERSEN, *Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions : modeling and least-squares fitting*, Advances in Colloid and Interface Science, 70 (1997), pp. 171–210.
- [117] F. PERRIN, *Mouvement brownien d’un ellipsoïde (ii). rotation libre et dépolarisation des fluorescences. translation et diffusion de molécules ellipsoïdales*, J. Phys. Radium, 7 (1936), pp. 1–11.
- [118] J. P. PFEIFFER AND R. N. J. SAAL, *Asphaltic bitumen as colloid system.*, The Journal of Physical Chemistry, 44 (1940), pp. 139–149.
- [119] E. G. PICKELS, *The ultracentrifuge. practical aspects of the ultracentrifugal analysis of proteins.*, Chemical Reviews, 30 (1942), pp. 341–355.

- [120] A. PINA, P. MOUGIN, AND E. BEHAR, *Characterisation of asphaltenes and modelling of flocculation - state of the art*, Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 61 (2006), pp. 319–343.
- [121] D. S. PINKSTON, P. DUAN, V. A. GALLARDO, S. C. HABICHT, X. TAN, K. QIAN, M. GRAY, K. MULLEN, AND H. I. KENTTAMAA, *Analysis of Asphaltenes and Asphaltene Model Compounds by Laser-Induced Acoustic Desorption/Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, Energy & Fuels, 23 (2009), pp. 5564–5570.
- [122] G. PORTE, H. ZHOU, AND V. LAZZERI, *Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation*, Langmuir, 19 (2003), pp. 40–47.
- [123] G. PRANAMI, M. H. LAMM, AND R. D. VIGIL, *Molecular dynamics simulation of fractal aggregate diffusion*, Physical Review E, 82 (2010).
- [124] J. M. PURCELL, I. MERDRIGNAC, R. P. RODGERS, A. G. MARSHALL, T. GAUTHIER, AND I. GUIBARD, *Stepwise Structural Characterization of Asphaltenes during Deep Hydroconversion Processes Determined by Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 2257–2265.
- [125] J. RAVEY AND E. ESPINAT, *Macrostructure of petroleum asphaltenes by small angle neutron scattering*, in Trends in Colloid and Interface Science IV, M. Zulauf, P. Lindner, and P. Terech, eds., vol. 81 of Progress in Colloid and Polymer Science, Springer Berlin Heidelberg, 1990, pp. 127–130.
- [126] H. REERINK AND J. LIJZENG, *Molecular weight distributions of kuwait asphaltenes as determined by ultracentrifugation. relation with viscosity of solutions*, J. Inst. Pet., 59 (1973), pp. 211–222.
- [127] R. RODGERS, T. SCHAUB, AND A. MARSHALL, *Petroleomics : MS returns to its roots*, Analytical Chemistry, 77 (2005), pp. 20A–27A.
- [128] R. P. RODGERS AND A. G. MARSHALL, *Petroleomics : Advanced characterization of petroleum-derived materials by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)*, in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 63–93.
- [129] E. ROGEL, *Thermodynamic modeling of asphaltene aggregation*, Langmuir, 20 (2004), pp. 1003–1012.
- [130] R. ROSCOE, *The viscosity of suspensions of rigid spheres*, British Journal of Applied Physics, 3 (1952), p. 267.
- [131] J. ROUX, D. BROSETA, AND B. DEME, *Sans study of asphaltene aggregation : Concentration and solvent quality effects*, Langmuir, 17 (2001), pp. 5085–5092.
- [132] M. SEDGHI AND L. GOUAL, *Role of Resins on Asphaltene Stability*, Energy & Fuels, 24 (2010), pp. 2275–2280.
- [133] E. SHEU, *Petroleum asphaltene-properties, characterization, and issues*, Energy & Fuels, 16 (2002), pp. 74–82.
- [134] E. SHEU AND S. ACEVEDO, *Effect of pressure and temperature on colloidal structure of furrial crude oil*, Energy & Fuels, 15 (2001), pp. 702–707.
- [135] E. SHEU, M. DETAR, AND D. STORM, *Rheological properties of vacuum residue fractions in organic-solvents*, Fuel, 70 (1991), pp. 1151–1156.
- [136] ———, *Colloidal structure of vacuum residue in solvents*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 203 (1992), pp. 844–848.

- [137] E. Y. SHEU, *Petroleomics and characterization of asphaltene aggregates using small angle scattering*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 353–374.
- [138] E. SIROTA, *Physical structure of asphaltenes*, *Energy & Fuels*, 19 (2005), pp. 1290–1296.
- [139] E. B. SIROTA AND M. Y. LIN, *Physical behavior of asphaltenes*, *Energy & Fuels*, 21 (2007), pp. 2809–2815.
- [140] D. SMALL, *The physical chemistry of lipids, from alkanes to phospholipids vol. 4*, in *Handbook of Lipid Research*, Plenum Press, New York, 1986, p. 2760.
- [141] C. SOMMER, J. PEDERSEN, AND V. GARAMUS, *Structure and interactions of block copolymer micelles of Brij 700 studied by combining small-angle X-ray and neutron scattering*, *Langmuir*, 21 (2005), pp. 2137–2149.
- [142] C. SORESENSEN, *Light scattering by fractal aggregates : A review*, *Aerosol Science and Technology*, 35 (2001), pp. 648–687.
- [143] O. SPALLA, S. LYONNARD, AND F. TESTARD, *Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium*, *Journal of Applied Crystallography*, 36 (2003), pp. 338–347.
- [144] J. SPEIGHT AND E. MOSCHOPEDIS, *On the polymeric nature of petroleum asphaltenes*, *Fuel*, 59 (1980), pp. 440–442.
- [145] J. SPEIGHT, D. WERNICK, K. GOULD, R. OVERFIELD, B. RAO, AND D. SAVAGE, *Molecular-weight and association of asphaltenes - a critical-review*, *Revue d'IFP Energies nouvelles*, 40 (1985), pp. 51–61.
- [146] D. STORM AND E. SHEU, *Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil*, *Fuel*, 74 (1995), pp. 1140–1145.
- [147] O. STRAUZ, T. MOJELSKY, AND E. LOWN, *The molecular-structure of asphaltene - an unfolding story*, *Fuel*, 71 (1992), pp. 1355–1363.
- [148] M. SZTUCKI, J. GORINI, J.-P. VASSALLI, L. GOIRAND, P. VAN VAERENBERGH, AND T. NARAYANAN, *Optimization of a bonse-hart instrument by suppressing surface parasitic scattering*, *Journal of Synchrotron Radiation*, 15 (2008), pp. 341–349.
- [149] X. TAN, H. FENNIRI, AND M. R. GRAY, *Water Enhances the Aggregation of Model Asphaltenes in Solution via Hydrogen Bonding*, *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 3687–3693.
- [150] R. TANAKA, J. HUNT, R. WINANS, P. THIYAGARAJAN, S. SATO, AND T. TAKANOHASHI, *Aggregates structure analysis of petroleum asphaltenes with small-angle neutron scattering*, *Energy & Fuels*, 17 (2003), pp. 127–134.
- [151] R. TANAKA, E. SATO, J. HUNT, R. WINANS, S. SATO, AND T. TAKANOHASHI, *Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering*, *Energy & Fuels*, 18 (2004), pp. 1118–1125.
- [152] J. TEIXEIRA, *Small-angle scattering by fractal systems*, *Journal of Applied Crystallography*, 21 (1988), pp. 781–785.
- [153] P. THIYAGARAJAN, J. HUNT, R. WINANS, K. ANDERSON, AND J. MILLER, *Temperature-dependent structural-changes of asphaltenes in 1-methylnaphthalene*, *Energy & Fuels*, 9 (1995), pp. 829–833.
- [154] F. TREJO, J. ANCHEYTA, G. CENTENO, AND G. MARROQUIN, *Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters*, *Catalysis Today*, 109 (2005), pp. 178–184.

- [155] S. VASS, J. S. PEDERSEN, J. PLESTIL, P. LAGGNER, E. RETFALVI, I. VARGA, AND T. GILANYI, *Ambiguity in determining the shape of alkali alkyl sulfate micelles from small-angle scattering data*, *Langmuir*, 24 (2008), pp. 408–417.
- [156] S. VASS, J. PLESTIL, P. LAGGNER, T. GILANYI, S. BORBELY, M. KRIECHBAUM, G. JAKLI, Z. DECSY, AND P. ABUJA, *Models of micellar structure tested by SANS and SAXS (from a Kratky camera) in cesium dodecyl sulfate solution*, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003), pp. 12752–12761.
- [157] S. VERDIER, *Experimental study and modelling of asphaltene precipitation caused by gas injection*, PhD thesis, Technical University of Denmark, 2006.
- [158] R. WILTFONG, S. MITRA-KIRTLEY, O. MULLINS, B. ANDREWS, G. FUJISAWA, AND J. LARSEN, *Sulfur speciation in different kerogens by XANES spectroscopy*, *Energy & Fuels*, 19 (2005), pp. 1971–1976.
- [159] G. WONG AND T. YEN, *An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28 (2000), pp. 55–64.
- [160] Y. XU, Y. KOGA, AND O. STRAUSS, *Characterization of Athabasca Asphaltenes by Small-Angle X-ray-Scattering*, *Fuel*, 74 (1995), pp. 960–964.
- [161] H. W. YARRANTON, W. A. FOX, AND W. Y. SVRCEK, *Effect of resins on asphaltene self-association and solubility*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85 (2007), pp. 635–642.
- [162] T. F. YEN, *The colloidal aspect of a macrostructure of petroleum asphalt*, *Fuel Science and Technology International*, 10 (1992), pp. 723–733.
- [163] T. F. YEN, J. G. ERDMAN, AND S. S. POLLACK, *Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction*, *Analytical Chemistry*, 33 (1961), pp. 1587–1594.
- [164] E. YERAMIAN AND P. CLAVERIE, *Analysis of multiexponential functions without a hypothesis as to the number of components*, *Nature*, 326 (1987), pp. 169–174.
- [165] I. YUDIN, G. NIKOLAENKO, E. GORODETSKII, V. KOSOV, V. MELIKYAN, E. MARKHASHOV, D. FROT, AND Y. BRIOLANT, *Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene-heptane mixtures*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 20 (1998), pp. 297–301.
- [166] I. YUDIN, G. NIKOLAENKO, E. GORODETSKII, E. MARKHASHOV, D. FROT, Y. BRIOLANT, V. AGAYAN, AND M. ANISIMOV, *Universal behavior of asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions*, *Petroleum Science and Technology*, 16 (1998), pp. 395–414.
- [167] I. K. YUDIN AND M. A. ANISIMOV, *Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer New York, 2007, pp. 439–468.
- [168] T. ZEMB AND O. DIAT, *What can we learn from combined SAXS and SANS measurements of the same sample containing surfactants ?*, in *XIV International Conference on Small-Angle Scattering (SAS09)*, Ungar, G, ed., vol. 247 of *Journal of Physics Conference Series*, IOP Publishing LTD, 2010.
- [169] H. ZENG, Y.-Q. SONG, D. L. JOHNSON, AND O. C. MULLINS, *Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes by Direct-Current (DC) Electrical Conductivity*, *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 1201–1208.
- [170] B. ZHAO, M. BECERRA, AND J. M. SHAW, *On Asphaltene and Resin Association in Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil*, *Energy & Fuels*, 23 (2009), pp. 4431–4437.

- [171] B. ZHAO AND J. M. SHAW, *Composition and size distribution of coherent nanostructures in athabasca bitumen and maya crude oil*, Energy & Fuels, 21 (2007), pp. 2795–2804.
- [172] L. ZIELINSKI AND M. D. HUERLIMANN, *Nuclear magnetic resonance dispersion of distributions as a probe of aggregation in crude oils*, Energy & Fuels, 25 (2011), pp. 5090–5099.
- [173] L. ZIELINSKI, I. SAHA, D. E. FREED, M. D. HUERLIMANN, AND Y. LIU, *Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR*, Langmuir, 26 (2010), pp. 5014–5021.
- [174] B. H. ZIMM, *The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions*, J. Chem. Phys, 16 (1948), pp. 1093–1099.

Communications

Publications

- [1] J. EYSSAUTIER, P. LEVITZ, D. ESPINAT, J. JESTIN, J. GUMMEL, I. GRILLO, AND L. BARRE, *Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering*, Journal of Physical Chemistry B, 115 (2011), pp. 68276837.
- [2] J. EYSSAUTIER, D. ESPINAT, J. GUMMEL, P. LEVITZ, M. BECERRA, J. SHAW, AND L. BARRE, *Mesoscale Organization in a Physically Separated Vacuum Residue : Comparison to Asphaltenes in a Simple Solvent*, Energy & Fuels, (in press, DOI : 10.1021/ef201411r).
- [3] J. EYSSAUTIER, I. HENAUT, P. LEVITZ, D. ESPINAT, AND L. BARRE, *Organization of Asphaltenes in a Vacuum Residue : A Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)/Viscosity Approach at High Temperatures*, Energy & Fuels, (in press, DOI : 10.1021/ef201412j).
- [4] J. EYSSAUTIER, I. HÉNAUT, P. LEVITZ, D. ESPINAT, AND L. BARRÉ, *Comportement rhéologique des résidus pétroliers interprété par couplage avec la diffusion de rayons X*, Rhéologie, (submitted).
- [5] O. C. MULLINS, H. SABBAH, J. EYSSAUTIER, A. E. POMERANTZ, L. BARRE, A. B. ANDREWS, Y. RUIZ-MORALES, F. MOSTOWFI, R. MCFARLANE, L. GOUAL, R. LEPKOWICZ, T. COOPER, J. ORBULESCU, R. M. LEBLANC, J. EDWARDS, AND R. N. ZARE, *Advances in Asphaltene Science and the Modified Yen Model*, Energy & Fuels, (submitted).

Communications Orales

- [1] *The Asphaltenes (2)*, L. BARRE, J. EYSSAUTIER, Oral présenté à la RSC, Chemistry in the Oil Industry XII : Innovative Chemistry : Value, Risks and Rewards, Manchester, RU, novembre 2011.
- [2] *Asphaltene aggregation behaviors through mass and composition polydispersity*, J. EYSSAUTIER, D. ESPINAT, P. PAUL, P. LEVITZ, L. BARRE, Poster présenté à l'ECIS, Berlin, Allemagne, septembre 2011.
- [3] *Asphaltene aggregation behaviors through mass and composition polydispersity*, D. ESPINAT, J. EYSSAUTIER, P. PAUL, P. LEVITZ, L. BARRE, Oral présenté au 242nd American Chemical Society National Meeting, Division of Fuel Chemistry, Denver, USA, août 2011.
- [4] *Asphaltene size distribution in physically separated vacuum residue*, J. EYSSAUTIER, D. ESPINAT, J. GUMMEL, P. LEVITZ, M. BECERRA, J. SHAW, AND L. BARRE, Oral présenté à PetroPhase XII, Londres, RU, juillet 2011.
- [5] *Petroleum residue in hydroprocessing conditions : What is the asphaltene signature ?*, J. EYSSAUTIER, I. HENAUT, P. LEVITZ, D. ESPINAT, AND L. BARRE, Poster présenté à PetroPhase XII, Londre, RU, juillet 2011.
- [6] *Heavy oil and tar mats viscosity prediction : a structural approach*, L. BARRE, J. EYSSAUTIER, D. ESPINAT, Poster présenté à l' EAGE, Bahrain, Septembre 2010.
- [7] *Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering*, D. ESPINAT, J. EYSSAUTIER, P. LEVITZ, J. JESTIN, J. GUMMEL, I. GRILLO, AND L. BARRE, Oral présenté au 240th American Chemical Society National Meeting, Division of Fuel Chemistry, Boston, USA, août 2010.
- [8] *Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering*, J. EYSSAUTIER, P. LEVITZ, D. ESPINAT, J. JESTIN, J. GUMMEL, I. GRILLO, AND L. BARRE, Oral présenté à PetroPhase XI, New Jersey City, USA, juin 2010.

- [9] *Application of low divergence SAXS optic for crude oil research* P. PANINE, J. EYSSAUTIER, L. BARRE, AND V. ROGER, Poster présenté au Seventh Nordic Workshop on Scattering from Soft Matter, Finland, janvier 2010.

RÉSUMÉ

Les bruts lourds et extra-lourds ainsi que les résidus pétroliers issus des étapes de distillation constituent une réserve énergétique importante, alors que l'offre en pétroles légers s'appauvrit. Ces produits sont chargés en molécules lourdes et nécessitent des étapes de raffinage élaborées pour être convertis et valorisés. Une des limitations actuelles de ces procédés est la faible mobilité, au sein du réseau poreux des catalyseurs, des molécules auto-associées les plus lourdes : les asphaltènes. L'examen d'une littérature abondante montre que le comportement d'agrégation de ces espèces reste sujet à débat. Pour décrire et comprendre l'agrégation de ces molécules complexes, particulièrement dans les conditions de température des procédés, la diffusion de rayonnement a constitué la principale technique expérimentale de cette étude pour observer les systèmes colloïdaux sur une échelle de taille étendue (1 nm - 1 μ m). La complémentarité des sondes (neutrons/rayons X/lumière, ainsi que statique/dynamique) a permis d'améliorer la sélectivité des modèles. Dans un premier temps, une étude approfondie des asphaltènes en solvants modèles a été menée pour décrire finement les différents états d'agrégation : des nanoagrégats de molécules sous la forme d'un disque plat organisés en cœur aromatique/couronne aliphatique s'associent en clusters polydisperses présentant une structure fractale. Dans un deuxième temps, ce schéma d'organisation a pu être étendu aux résidus de distillation. L'étude de fractions issues de nanofiltration a permis de montrer que ces fluides complexes sont assimilables à une suspension de particules. Leur comportement à haute température (300°C) a montré que si les clusters se dissocient à haute température, les nanoagrégats subsistent. Le schéma d'organisation et son évolution avec la température est en bon accord avec les variations de viscosité observées. Par la description approfondie de l'organisation colloïdale de ces systèmes en condition d'usage, les étapes de transport et de raffinage des produits pétroliers seront mieux appréhendées.

MOTS CLÉS : asphaltènes, fluide complexe, organisation colloïdale, agrégation, empilement aromatique, fractal, SAXS, SANS, viscosité, température, dynamique.

ABSTRACT

Due to a high energy demand, the petroleum industry has to focus on low quality products such as heavy oils and distillation residua, to be transformed into valuable fractions. These products show difficulties to be converted during hydrotreating processes because of their asphaltene content, which are heavy molecules with peculiar aggregation properties. Small angle scattering techniques (X rays, neutrons and light) were used to characterize the system on a wide length scale (1 nm - 1 μ m). Asphaltenes in model solvents were first investigated to refine the description of nanoaggregates made of core/shell discs, organized at a larger length scale into polydisperse fractal clusters. This colloidal approach was then adapted to study the asphaltenes in processing conditions. A nanofiltration process has been performed, and the structural study of the fractions made evidence that the system is a colloidal suspension of particles. The behavior through temperature elevation depends on the length scale of interest : while clusters are sensitive to temperature, nanoaggregates persist at 300°C. The hierarchical aggregation scheme enables predicting viscosity behaviors through temperature and concentration variations. These findings on structural organization and characteristic particle sizes near processing temperatures improve the knowledge required for heavy oil transport, hydroconversion process and catalyst design.

KEYWORDS : asphaltenes, complex fluid, colloidal organization, aggregation, aromatic stacking, fractal, SAXS, SANS, viscosity, temperature, dynamics.